

第一章 晶体几何基础

1-1 解释概念：

等同点：晶体结构中，在同一取向上几何环境和物质环境皆相同的点。

空间点阵：概括地表示晶体结构中等同点排列规律的几何图形。

结点：空间点阵中的点称为结点。

晶体：内部质点在三维空间呈周期性重复排列的固体。

对称：物体相同部分作有规律的重复。

对称型：晶体结构中所有点对称要素（对称面、对称中心、对称轴和旋转反伸轴）的集合为对称型，也称点群。

晶类：将对称型相同的晶体归为一类，称为晶类。

晶体定向：为了用数字表示晶体中点、线、面的相对位置，在晶体中引入一个坐标系统的过程。

空间群：是指一个晶体结构中所有对称要素的集合。

布拉菲格子：是指法国学者 A. 布拉菲根据晶体结构的最高点群和平移群对称及空间格子的平行六面体原则，将所有晶体结构的空间点阵划分成 14 种类型的空间格子。

晶胞：能够反应晶体结构特征的最小单位。

晶胞参数：表示晶胞的形状和大小的 6 个参数（ a 、 b 、 c 、 α 、 β 、 γ ）。

1-2 晶体结构的两个基本特征是什么？哪种几何图形可表示晶体的基本特征？

解答：晶体结构的基本特征：

晶体是内部质点在三维空间作周期性重复排列的固体。

晶体的内部质点呈对称分布，即晶体具有对称性。

14 种布拉菲格子的平行六面体单位格子可以表示晶体的基本特征。

1-3 晶体中有哪些对称要素，用国际符号表示。

解答：对称面— m ，对称中心— 1 ， n 次对称轴— n ， n 次旋转反伸轴— n

螺旋轴— ns ，滑移面— a 、 b 、 c 、 d

1-5 一个四方晶系的晶面，其上的截距分别为 $3a$ 、 $4a$ 、 $6c$ ，求该晶面的晶面指数。

解答：在 X 、 Y 、 Z 轴上的截距系数： 3 、 4 、 6 。

截距系数的倒数比为： $1/3:1/4:1/6=4:3:2$

晶面指数为： (432)

补充：晶体的基本性质是什么？与其内部结构有什么关系？

解答：自限性：晶体的多面体形态是其格子构造在外形上的反映。

均一性和异向性：均一性是由于内部质点周期性重复排列，晶体中的任何一部分在结构上是相同的。异向性是由于同一晶体中的不同方向上，质点排列一般是不同的，因而表现出不同的性质。

对称性：是由于晶体内部质点排列的对称。

最小内能和最大稳定性：在相同的热力学条件下，较之同种化学成分的气体、液体及非晶质体，晶体的内能最小。这是规则排列质点间的引力和斥力达到平衡的原因。

晶体的稳定性是指对于化学组成相同，但处于不同物态下的物体而言，晶体最为稳定。自然界的非晶质体自发向晶体转变，但晶体不可能自发地转变为其他物态。

第二章 晶体化学基础

2-1 名词解释：配位数与配位体，同质多晶与多晶转变，位移性转变与重建性转变，晶体场理论与配位场理论。

答：配位数：晶体结构中一个离子直接相邻的异号离子数。

配位体：晶体结构中某一个阳离子直接相邻、形成配位关系的各个阴离子中心连线所构成的多面体。

同质多晶：同一化学组成在不同外界条件下（温度、压力、pH值等），结晶成为两种以上不同结构晶体的现象。

多晶转变：当外界条件改变到一定程度时，各种变体之间发生结构转变，从一种变体转变成另一种变体的现象。

位移性转变：不打开任何键，也不改变原子最邻近的配位数，仅仅使结构发生畸变，原子从原来位置发生少许位移，使次级配位有所改变的一种多晶转变形式。

重建性转变：破坏原有原子间化学键，改变原子最邻近配位数，使晶体结构完全改变原样的一种多晶转变形式。

晶体场理论：认为在晶体结构中，中心阳离子与配位体之间是离子键，不存在电子轨道的重迭，并将配位体作为点电荷来处理的理论。

配位场理论：除了考虑到由配位体所引起的纯静电效应以外，还考虑了共价成键的效应的理论。

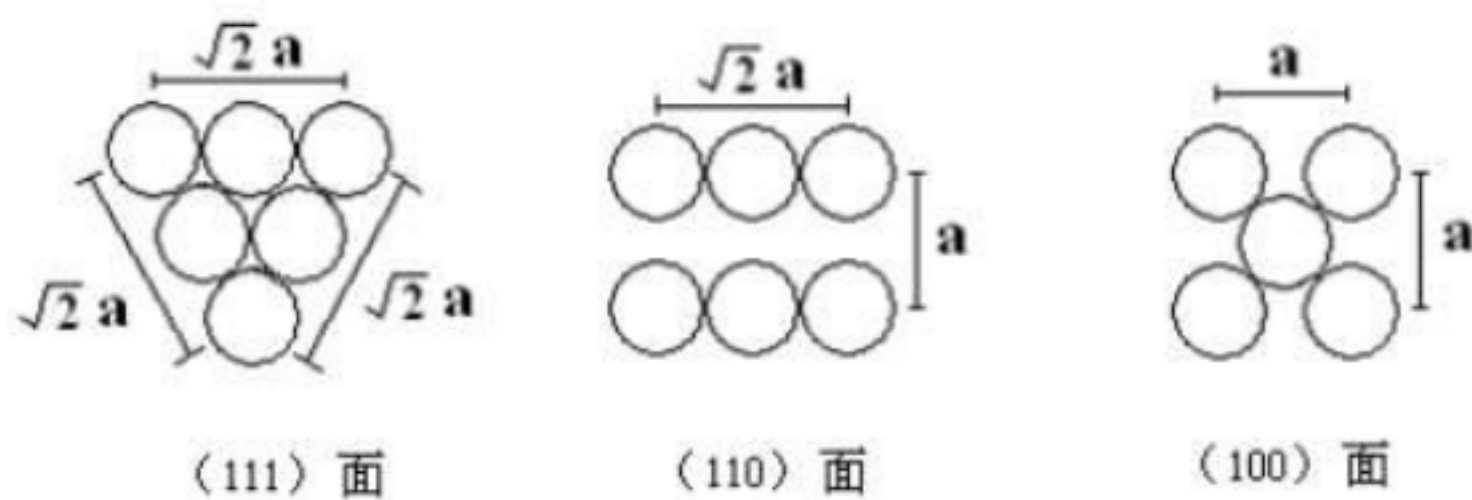


图 2-1 MgO 晶体中不同晶面的氧离子排布示意图

2-2 面排列密度的定义为：在平面上球体所占的面积分数。

(a) 画出 MgO (NaCl 型) 晶体 (111)、(110) 和 (100) 晶面上的原子排布图；

(b) 计算这三个晶面的面排列密度。

解：MgO 晶体中 O^{2-} 做紧密堆积， Mg^{2+} 填充在八面体空隙中。

(a) (111)、(110) 和 (100) 晶面上的氧离子排布情况如图 2-1 所示。

(b) 在面心立方紧密堆积的单位晶胞中， $a_0 = 2\sqrt{2}r$

$$(111) \text{ 面：面排列密度} = \frac{2\pi r^2}{[(4r)^2 \cdot \sqrt{3}/2]} = \frac{\pi}{2\sqrt{3}} = 0.907$$

$$(110) \text{ 面：面排列密度} = \frac{2\pi r^2}{(4r \cdot 2\sqrt{2}r)} = \frac{\pi}{4\sqrt{2}} = 0.555$$

$$(100) \text{ 面：面排列密度} = \frac{2\pi r^2}{(2\sqrt{2}r)^2} = \frac{\pi}{4} = 0.785$$

2-3 试证明等径球体六方紧密堆积的六方晶胞的轴比 $c/a = 1.633$ 。

证明：六方紧密堆积的晶胞中， a 轴上两个球直接相邻， $a_0 = 2r$ ； c 轴方向上，中间的一个球分别与上、下

各三个球紧密接触，形成四面体，如图 2-2 所示：

$$c_0/2 = \sqrt{(2r)^2 - (2r/\sqrt{3})^2} = 2\sqrt{2/3}r$$

$$c_0/a_0 = 4\sqrt{2/3}r/2r = 2\sqrt{2/3} = 1.633$$

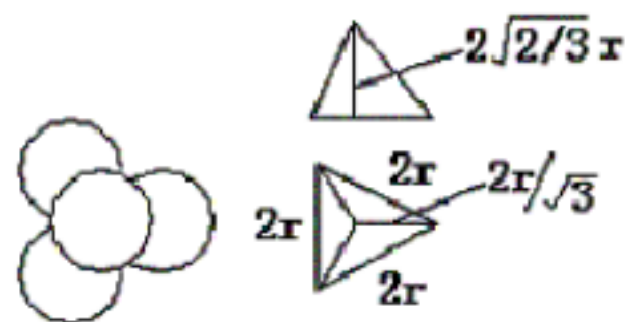


图 2-2 六方紧密堆积晶胞中 有关尺寸关系示意图

2-4 设原子半径为 R ，试计算体心立方堆积结构的 (100)、(110)、(111) 面的面排列密度和晶面族的面间距。

解：在体心立方堆积结构中： $a_0 = 4/\sqrt{3}R$

$$(100) \text{ 面：面排列密度} = \pi R^2 / (4/\sqrt{3}R)^2 = 3\pi/16 = 0.589$$

$$\text{面间距} = a_0/2 = 2/\sqrt{3}R = 1.155R$$

$$(110) \text{ 面：面排列密度} = 2\pi R^2 / [(4/\sqrt{3}R)(4\sqrt{2}/3R)] = 3\pi/8\sqrt{2} = 0.833$$

$$\text{面间距} = \sqrt{2}a_0/2 = 2\sqrt{2}/3R = 1.633R$$

$$(111) \text{ 面：面排列密度} = (\pi R^2/2) / [(4\sqrt{2}/3R)^2 \cdot \sqrt{3}/4] = \sqrt{3}\pi/16 = 0.340$$

$$\text{面间距} = \sqrt{3}a_0/2 = 2R$$

2-5 以 NaCl 晶胞为例，试说明面心立方紧密堆积中的八面体和四面体空隙的位置和数量。

答：以 NaCl 晶胞中 (001) 面心的一个球 (Cl^- 离子) 为例，它的正下方有 1 个八面体空隙 (体心位置)，与其对称，正上方也有 1 个八面体空隙；前后左右各有 1 个八面体空隙 (棱心位置)。所以共有 6 个八面体空隙与其直接相邻，由于每个八面体空隙由 6 个球构成，所以属于这个球的八面体空隙数为 $6 \times 1/6 = 1$ 。

在这个晶胞中，这个球还与另外 2 个面心、1 个顶角上的球构成 4 个四面体空隙 (即 $1/8$ 小立方体的体心位置)；由于对称性，在上面的晶胞中，也有 4 个四面体空隙由这个参与构成。所以共有 8 个四面体空隙与其直接相邻，由于每个四面体空隙由 4 个球构成，所以属于这个球的四面体空隙数为 $8 \times 1/4 = 2$ 。

2-6 临界半径比的定义是：紧密堆积的阴离子恰好互相接触，并与中心的阳离子也恰好接触的条件下，阳离子半径与阴离子半径之比。即每种配位体的阳、阴离子半径比的下限。计算下列配位的临界半径比：(a) 立方体配位；(b) 八面体配位；(c) 四面体配位；(d) 三角形配位。

解：(1) 立方体配位

在立方体的对角线上正、负离子相互接触，在立方体的棱上两个负离子相互接触。因此：

$$(2r_+ + 2r_-)^2 = (2r_-)^2 + [(2r_-)^2 + (2r_-)^2]$$

$$r_+/r_- = (\sqrt{3} - 1) = 0.732$$

(2) 八面体配位

在八面体中，中心对称的一对阴离子中心连线上正、负离子相互接触，棱上两个负离子相互接触。因此：

$$(2r_-)^2 + (2r_-)^2 = (2r_- + 2r_+)^2$$

$$r_+/r_- = (\sqrt{2} - 1) = 0.414$$

(3) 四面体配位

在四面体中中心正离子与四个负离子直接接触，四个负离子之间相互接触 (中心角

$[180 - 2 \arcsin(1/\sqrt{3})]^\circ = 109.47^\circ$)。因此：

底面上对角中心线长为： $2r_-/\sqrt{3}$

$$\sqrt{(r_- + r_+)^2 - (2r_-/\sqrt{3})^2} = \sqrt{(2r_-)^2 - (2r_-/\sqrt{3})^2} - (r_- + r_+)$$

$$r_+/r_- = [(\sqrt{8/3} - 1)^2 + 1/3] / [2 + 2 \times (\sqrt{8/3} - 1)] = 0.2247$$

(4) 三角体配位

在三角体中，在同一个平面上中心正离子与三个负离子直接接触，三个负离子之间相互接触。因此：

$$(2r_-)^2 = r_-^2 + \left[(r_- + r_+) + \sqrt{(r_- + r_+)^2 - r_-^2} \right]^2$$

$$r_+/r_- = \frac{(\sqrt{3} - 1)^2}{2\sqrt{3}} = 0.1547$$

2-7 一个面心立方紧密堆积的金属晶体，其原子量为 M ，密度是 8.94g/cm^3 。试计算其晶格常数和原子间距。

解：根据密度定义，晶格常数

$$a_0 = \sqrt[3]{4M / (6.023 \times 10^{23} \times 8.94)} = 0.906 \times 10^{-8} M^{1/3} (\text{cm}) = 0.0906 M^{1/3} (\text{nm})$$

$$\text{原子间距} = 2r = 2 \times (\sqrt{2}a_0/4) = 0.0906 M^{1/3} / \sqrt{2} = 0.0641 M^{1/3} (\text{nm})$$

2-8 试根据原子半径 R 计算面心立方晶胞、六方晶胞、体心立方晶胞的体积。

$$\text{解：面心立方晶胞： } V = a_0^3 = (2\sqrt{2}R)^3 = 16\sqrt{2}R^3$$

$$\text{六方晶胞 (} 1/3 \text{)： } V = a_0^2 c \cdot \sqrt{3}/2 = (2R)^2 \cdot (\sqrt{8/3} \cdot 2R) \cdot \sqrt{3}/2 = 8\sqrt{2}R^3$$

$$\text{体心立方晶胞： } V = a_0^3 = (4R/\sqrt{3})^3 = 64/3\sqrt{3}R^3$$

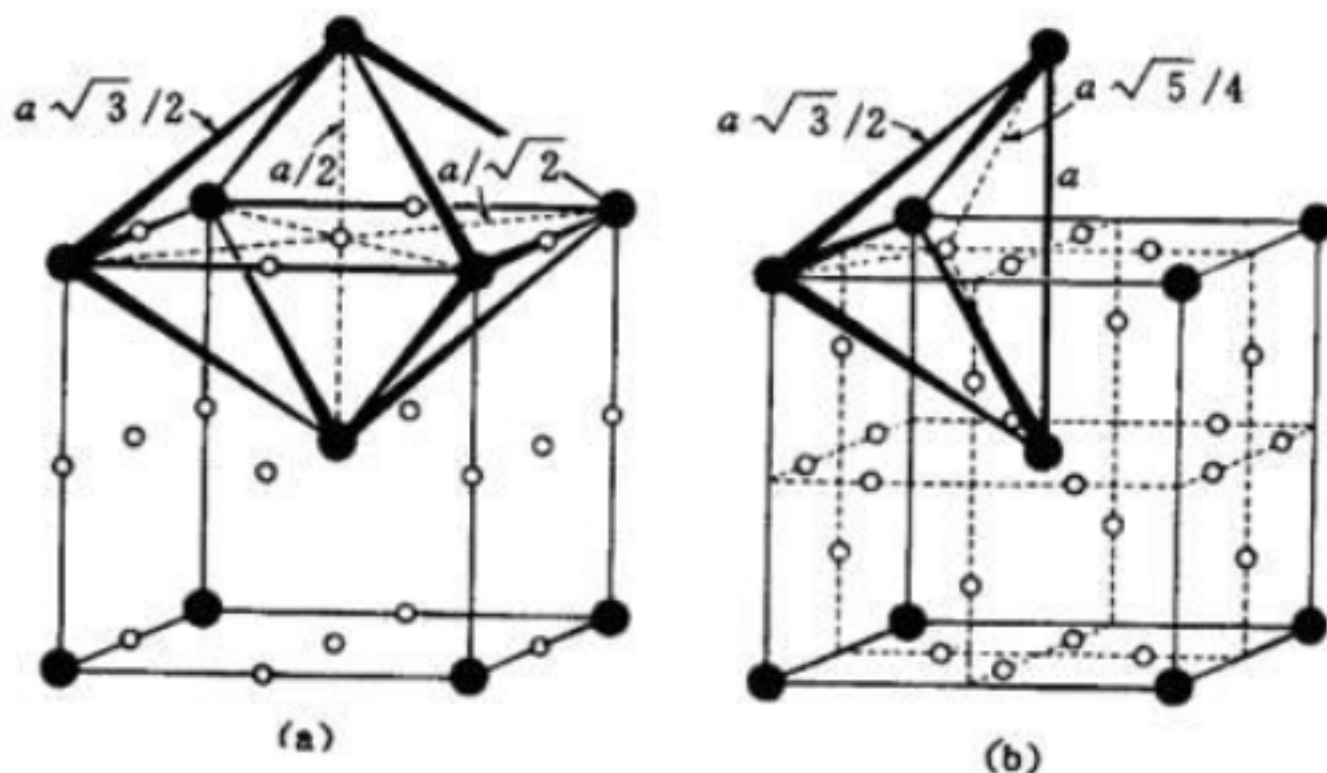
2-9 MgO 具有 NaCl 结构。根据 O^{2-} 半径为 0.140nm 和 Mg^{2+} 半径为 0.072nm ，计算球状离子所占据的体积分数和计算 MgO 的密度。并说明为什么其体积分数小于 74.05% ？

解：在 MgO 晶体中，正负离子直接相邻， $a_0 = 2(r_+ + r_-) = 0.424(\text{nm})$

$$\text{体积分数} = 4 \times (4/3) \times (0.143 + 0.0723) / 0.4243 = 68.52\%$$

$$\text{密度} = 4 \times (24.3 + 16) / [6.023 \times 10^{23} \times (0.424 \times 10^{-7})^3] = 3.5112(\text{g/cm}^3)$$

MgO 体积分数小于 74.05% ，原因在于 $r_+/r_- = 0.072/0.14 = 0.4235 > 0.414$ ，正负离子紧密接触，而负离子之间不直接接触，即正离子将负离子形成的八面体空隙撑开了，负离子不再是紧密堆积，所以其体积分数小于等径球体紧密堆积的体积分数 74.05% 。



2-10 半径为 R 的球，相互接触排列成体心立方结构，试计算能填入其空隙中的最大小球半径 r 。
体心立方结构晶胞中最大的空隙的坐标为 $(0, 1/2, 1/4)$ 。

解：在体心立方结构中，同样存在八面体和四面体空隙，但是其形状、大小和位置与面心立方紧密堆积略有不同（如图 2-3 所示）。

设：大球半径为 R ，小球半径为 r 。则位于立方体面心、棱心位置的八面体空隙能够填充的最大的小球尺寸为：

$$r = a_0 - 2R = 4/\sqrt{3}R - 2R = 0.3094R$$

位于立方体 $(0.5, 0.25, 0)$ 位置的四面体空隙能够填充的最大的小球尺寸为：

$$r = (\sqrt{5}/4)a_0 - R = \sqrt{5}/4 \times (4/\sqrt{3})R - R = 0.291R$$

2-11 纯铁在 912 由体心立方结构转变成面心立方，体积随之减小 1.06%。根据面心立方结构的原子半径 R_F 面心计算体心立方结构的原子半径 R_I 体心。

解：因为面心立方结构中，单位晶胞 4 个原子， $a_{0F} = 2\sqrt{2}R_F$ ；而体心立方结构中，单位晶胞 2

个原子， $a_{0I} = (4/\sqrt{3})R_I$

$$\text{所以， } \{2[(4/\sqrt{3})R_I]^3 - (2\sqrt{2}R_F)^3\} / \{2[(4/\sqrt{3})R_I]^3\} = 0.0106$$

解得： $R_F = 1.0251R_I$ ，或 $R_I = 0.9755R_F$

第三章 晶体结构

3-1 名词解释

- (a) 萤石型和反萤石型
- (b) 类质同晶和同质多晶
- (c) 二八面体型与三八面体型
- (d) 同晶取代与阳离子交换
- (e) 尖晶石与反尖晶石

答：(a) 萤石型： CaF_2 型结构中， Ca^{2+} 按面心立方紧密排列， F^- 占据晶胞中全部四面体空隙。

反萤石型：阳离子和阴离子的位置与 CaF_2 型结构完全相反，即碱金属离子占据 F^- 的位置， O^{2-} 占据 Ca^{2+} 的位置。

(b) 类质同象：物质结晶时，其晶体结构中部分原有的离子或原子位置被性质相似的其它离子或原子所占有，共同组成均匀的、呈单一相的晶体，不引起键性和晶体结构变化的现象。

同质多晶：同一化学组成在不同热力学条件下形成结构不同的晶体的现象。

(c) 二八面体型：在层状硅酸盐矿物中，若有三分之二的八面体空隙被阳离子所填充称为二八面体型结构

三八面体型：在层状硅酸盐矿物中，若全部的八面体空隙被阳离子所填充称为三八面体型结构。

(d) 同晶取代：杂质离子取代晶体结构中某一结点上的离子而不改变晶体结构类型的现象。

阳离子交换：在粘土矿物中，当结构中的同晶取代主要发生在铝氧层时，一些电价低、半径大的阳离子（如 K^+ 、 Na^+ 等）将进入晶体结构来平衡多余的负电荷，它们与晶体的结合不很牢固，在一定条件下可以被其它阳离子交换。

(e) 正尖晶石：在 AB_2O_4 尖晶石型晶体结构中，若 A^{2+} 分布在四面体空隙、而 B^{3+} 分布于八面体空隙，称为正尖晶石；

反尖晶石：若 A^{2+} 分布在八面体空隙、而 B^{3+} 一半分布于四面体空隙另一半分布于八面体空隙，通式为 $B(AB)O_4$ ，称为反尖晶石。

3-2 (a) 在氧离子面心立方密堆积的晶胞中，画出适合氧离子位置的间隙类型及位置，八面体间隙位置数与氧离子数之比为若干？四面体间隙位置数与氧离子数之比又为若干？

(b) 在氧离子面心立方密堆积结构中，对于获得稳定结构各需何种价离子，其中：

- (1) 所有八面体间隙位置均填满；
- (2) 所有四面体间隙位置均填满；
- (3) 填满一半八面体间隙位置；
- (4) 填满一半四面体间隙位置。

并对每一种堆积方式举一晶体实例说明之。

解：(a) 参见 2-5 题解答。

(b) 对于氧离子紧密堆积的晶体，获得稳定的结构所需电价离子及实例如下：

- (1) 填满所有的八面体空隙，2价阳离子， MgO
- (2) 填满所有的四面体空隙，1价阳离子， Li_2O ；
- (3) 填满一半的八面体空隙，4价阳离子， TiO_2 ；
- (4) 填满一半的四面体空隙，2价阳离子， ZnO

3-3 MgO 晶体结构， Mg^{2+} 半径为 $0.072nm$ ， O^{2-} 半径为 $0.140nm$ ，计算 MgO 晶体中离子堆积系数（球状离子所占据晶胞的体积分数）；计算 MgO 的密度。

解：参见 2-9 题。

3-4 Li_2O 晶体， Li^+ 的半径为 $0.074nm$ ， O^{2-} 的半径为 $0.140nm$ ，其密度为 $1.646g/cm^3$ ，求晶胞常数 a_0 ；晶胞中 Li_2O 的分子数。

解：按照已知密度计算：

$$a = \sqrt[3]{4 \times (2 \times 6.94 + 16) / (6.023 \times 10^{23} \times 1.646)} = 4.94 \times 10^{-8} (cm) = 0.494 (nm)$$

根据已知离子半径计算： $[LiO_4]$ 的棱为小立方体的面对角线。

从图 3-1 所示尺寸关系知道：

$$\sqrt{\left(\frac{\sqrt{2}}{2}a_0\right)^2 - \left(\frac{\sqrt{6}}{8}a_0\right)^2} = \frac{\sqrt{26}}{8}a_0$$

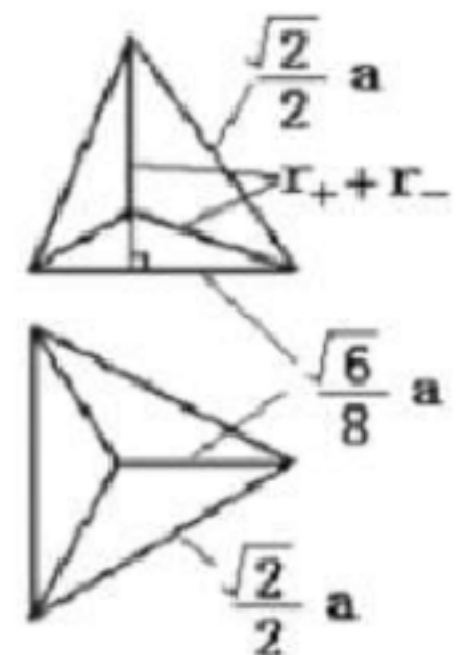
$$\frac{\sqrt{26}}{8}a_0 - \sqrt{(r_L + r_O)^2 - \left(\frac{\sqrt{6}}{8}a_0\right)^2} = (r_L + r_O)$$

将已知数值代入上式并解方程得：

$$a_0 = \frac{\sqrt{26}}{2}(r_L + r_O) = 0.5074 (nm)$$

3-5 试解释

(a) 在 AX型晶体结构中， $NaCl$ 型结构最多；



(b) $MgAl_2O_4$ 晶体结构中，按 r_+/r_- 与 CN关系， Mg^{2+} Al^{3+} 都填充八面体空隙，但在该结构中 Mg^{2+} 进入四面体空隙， Al^{3+} 填充八面体空隙；而在 $MgFe_2O_4$ 结构中， Mg^{2+} 填充八面体空隙，而一半 Fe^{3+} 填充四面体空隙。

(c) 绿宝石和透辉石中 $Si:O$ 都为 1:3，前者为环状结构，后者为链状结构。

答：(a) 在 AX型晶体结构中，一般阴离子 X的半径较大，而阳离子 A的半径较小，所以 X做紧密堆积，A填充在其空隙中。大多数 AX型化合物的 r_+/r_- 在 0.414 ~ 0.732 之间，应该填充在八面体空隙，即具有 NaCl 型结构；并且 NaCl 型晶体结构的对称性较高，所以 AX型化合物大多具有 NaCl 型结构。

(b) 按照阳、阴离子半径比与配位数之间的关系， Al^{3+} 与 Mg^{2+} 的配位数均应该为 6，填入八面体空隙。但是，根据鲍林规则，高电价离子填充于低配位的四面体空隙时，排斥力要比填充八面体空隙中较大，稳定性较差，所以 Al^{3+} 填入八面体空隙，而 Mg^{2+} 填入四面体空隙。

而在 $MgFe_2O_4$ 结构中，由于 Fe^{3+} 的八面体择位能为 0，可以进入四面体或八面体空隙，当配位数为 4 时， Fe^{3+} 离子半径 0.049nm， Mg^{2+} 离子半径 0.057nm， Fe^{3+} 在四面体空隙中更加稳定，所以 Mg^{2+} 填充八面体空隙、一半 Fe^{3+} 填充四面体空隙。

(c) 绿宝石和透辉石中 $Si:O$ 都为 1:3。但是，绿宝石中的其它阳离子 Be^{2+} 和 Al^{3+} 的离子半径较小，配位数较小（4 或 6），相互间斥力较大，所以绿宝石通过 $[SiO_4]$ 顶角相连形成六节环，再通过 Be^{2+} 和 Al^{3+} 将六节环连接起来，离子堆积结合状态不太紧密，这样晶体结构较稳定。透辉石中是 Mg^{2+} 和 Ca^{2+} ，离子半径较大，配位数较大（分别为 6 和 8），相互间斥力较小，所以透辉石通过 $[SiO_4]$ 顶角相连形成单链，离子堆积结合状态比较紧密。

3-6 叙述硅酸盐晶体结构分类原则及各种类型的特点，并举一例说明之。

解：硅酸盐矿物按照硅氧四面体的连接方式进行分类，具体类型见表 3-1。

表 3-1 硅酸盐矿物的结构类型

结构类型	共用氧数	形状	络阴离子	氧硅比	实例
岛状	0	四面体	$[SiO_4]^{4-}$	4	镁橄榄石 $Mg[SiO_4]$
组群状	1 ~ 2	六节环	$[Si_6O_8]^{12-}$	3.5 ~ 3	绿宝石 $Be_3Al_2[Si_6O_8]$
链状	2 ~ 3	单链	$[Si_2O_7]^{4-}$	3 ~ 2.5	透辉石 $CaMg[Si_2O_6]$
层状	3	平面层	$[Si_4O_{10}]^{4-}$	2.5	滑石 $Mg[Si_4O_{10}](OH)_2$
架状	4	骨架	$[SiO_2]$	2	石英 SiO_2

3-7 堇青石与绿宝石有相同结构，分析其有显著的离子电导，较小的热膨胀系数的原因。

答：堇青石 $Mg_2Al_3[AlSi_5O_{18}]$ 具有绿宝石结构，以 $(3Al^{3+}+2Mg^{2+})$ 置换绿宝石中的 $(3Be^{2+}+2Al^{3+})$ 。6 个 $[SiO_4]$ 通过顶角相连形成六节环，沿 c 轴方向上下迭置的六节环内形成了一个空腔，成为离子迁移的通道，因而具有显著的离子电导；另外离子受热后，振幅增大，但由于能够向结构空隙中膨胀，所以不发生明显的体积膨胀，因而热膨胀系数较小。

3-8 (a) 什么叫阳离子交换？

(b) 从结构上说明高岭石、蒙脱石阳离子交换容量差异的原因。

(c) 比较蒙脱石、伊利石同晶取代的不同，说明在平衡负电荷时为什么前者以水化阳离子形式进入结构单元层，而后者以配位阳离子形式进入结构单元层。

答：(a) 在粘土矿物中，如果 $[AlO_6]$ 层中部分 Al^{3+} 被 Mg^{2+} Fe^{2+} 代替时，一些水化阳离子（如 Na^+ Ca^{2+} 等）进入层间，来平衡多余的负电荷，在一定条件下这些阳离子可以被其它阳离子交换，这种现象称为阳离子交换。

(b) 高岭石的阳离子交换容量较小，而蒙脱石的阳离子交换容量较大。因为高岭石是 1:1 型结构，单网层与单网层之间以氢键相连，氢键强于范氏键，水化阳离子不易进入层间，因此阳离子交换容量较小。而蒙脱石是为 2:1 型结构，复网层间以范氏键相连，层间联系较弱，水化阳离子容易进入复网层间以平衡多余的负电荷，因此蒙脱石的阳离子交换容量较大。

(c) 蒙脱石和伊利石均为 2:1 型结构。但是，蒙脱石的铝氧八面体层中大约有 1/3 的 Al^{3+} 被 Mg^{2+} 所取代，平衡电荷的水化阳离子半径大，而且水化阳离子与负电荷之间距离远，覆网层之间的结合力弱，所以进入层间位置。伊利石的硅氧四面体层中约 1/6 的 Si^{4+} 被 Al^{3+} 所取代， K^+ 进入复网层间以平衡多余的负电荷， K^+ 位于上下二层硅氧层的六边形网络的中心，构成 $[KO_{12}]$ ， K^+ 与硅氧层中的负电荷距离近，结合力较强，因此以配位离子形式进入结构单元。

3-9 在透辉石 $\text{CaMg}[\text{Si}_2\text{O}_6]$ 晶体结构中， O^{2-} 与阳离子 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Si^{4+} 配位型式有哪几种，符合鲍林静电价规则吗？为什么？

答：透辉石 $\text{CaMg}[\text{Si}_2\text{O}_6]$ ， O^{2-} 与阳离子 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Si^{4+} 配位型式有三种，即 2 个桥氧和 2 个非桥氧形成 $[\text{SiO}_4]$ ，6 个非桥氧形成 $[\text{MgO}_6]$ ，4 个桥氧和 4 个非桥氧形成 $[\text{CaO}_8]$ 。

在教材的图 3-22b 中，同时与 1 个 Si^{4+} 、2 个 Mg^{2+} 和 1 个 Ca^{2+} 配位的非桥氧，其静电价强度总和为 $4 \times 1/4 + 2 \times 2 \times 1/6 + 2 \times 1/8 = 23/12$ ，而同时与 1 个 Si^{4+} 、1 个 Mg^{2+} 和 1 个 Ca^{2+} 配位的非桥氧，其静电价强度总和为 $4 \times 1/4 + 2 \times 1/6 + 2 \times 1/8 = 19/12$ ，小于其负电价；同时与 2 个 Si^{4+} 、2 个 Ca^{2+} 配位的桥氧，其静电价强度总和为 $4 \times 2 \times 1/4 + 2 \times 2 \times 1/8 = 5/2$ ，大于其负电价。所以不完全符合鲍林静电价规则。但是其总体电价仍然平衡的，晶体结构仍然是稳定的。

原因在于 Mg^{2+} 和 Ca^{2+} 两种离子的离子半径不同、配位数不同、配位氧离子不同（桥氧或非桥氧）。

3-10 同为碱土金属阳离子 Be^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} ，其卤化物 BeF_2 和 SiO_2 结构同， MgF_2 与 TiO_2 （金红石型）结构同， CaF_2 则有萤石型结构，分析其原因。

答：碱土金属离子 Be^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} ，随着原子序数的增大，离子半径逐渐增大，极化性能变化不大。当阴离子同为 F^- 时，使得其 r_+/r_- 增大，配位数增大，由 BeF_2 的 4 配位到 MgF_2 的 6 配位，再到 CaF_2 的 8 配位。

3-11 金刚石结构中 C 原子按面心立方排列，为什么其堆积系数仅为 34%

答：为了分析晶体结构方便起见，金刚石结构中 C 原子可以看成按面心立方排列。但实际上由于 C 原子之间是共价键，具有方向性和饱和性，每个 C 原子只与 4 个 C 原子形成价键（紧密相邻），所以并没有达到紧密堆积（紧密堆积时每个原子同时与 12 个原子紧密相邻），其晶体结构内部存在很多空隙。所以其堆积系数仅为 34%，远远小于紧密堆积的 74.05%。

第四章 晶体结构缺陷习题与解答

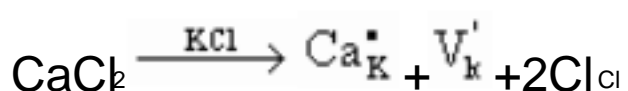
4.1 名词解释（a）弗伦克尔缺陷与肖特基缺陷；（b）刃型位错和螺型位错

解：（a）当晶体热振动时，一些能量足够大的原子离开平衡位置而挤到晶格点的间隙中，形成间隙原子，而原来位置上形成空位，这种缺陷称为弗伦克尔缺陷。如果正常格点上原子，热起伏后获得能量离开平衡位置，跃迁到晶体的表面，在原正常格点上留下空位，这种缺陷称为肖特基缺陷。（b）滑移方向与位错线垂直的位错称为刃型位错。位错线与滑移方向相互平行的位错称为螺型位错。

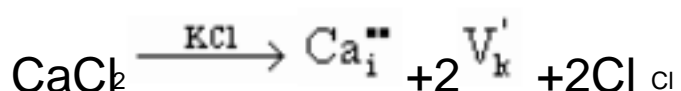
4.2 试述晶体结构中点缺陷的类型。以通用的表示法写出晶体中各种点缺陷的表示符号。试举例写出 CaCl_2 中 Ca^{2+} 置换 KCl 中 K^+ 或进入到 KCl 间隙中去的两种点缺陷反应表示式。

解：晶体结构中的点缺陷类型共分：间隙原子、空位和杂质原子等三种。在 MX 晶体中，间隙原子的表示符号为 MI 或 XI ；空位缺陷的表示符号为： VM 或 VX 。如果进入 MX 晶体的杂质原子是 A，则其表示符号可写成： AM 或 AX （取代式）以及 Ai （间隙式）。

当 CaCl_2 中 Ca^{2+} 置换 KCl 中 K^+ 而出现点缺陷，其缺陷反应式如下：



CaCl_2 中 Ca^{2+} 进入到 KCl 间隙中而形成点缺陷的反应式为：



4.3 在缺陷反应方程式中，所谓位置平衡、电中性、质量平衡是指什么？

解：位置平衡是指在化合物 MaXb 中，M 格点数与 X 格点数保持正确的比例关系，即 $\text{M}:\text{X}=\text{a}:\text{b}$ 。电中性是指在方程式两边应具有相同的有效电荷。质量平衡是指方程式两边应保持物质质量的守恒。

4.4（a）在 MgO 晶体中，肖特基缺陷的生成能为 6eV，计算在 25 和 1600 时热缺陷的浓度。（b）如果 MgO 晶体中，含有百万分之一 mol 的 Al_2O_3 杂质，则在 1600 时， MgO 晶体中是热缺陷占优势还是杂质缺陷占优势？说明原因。

解：（a）根据热缺陷浓度公式：

$$\frac{n}{N} = \exp \left(- \frac{\Delta G}{2kT} \right)$$

由题意 $G=6\text{eV}=6 \times 1.602 \times 10^{-19}=9.612 \times 10^{-19}\text{J}$

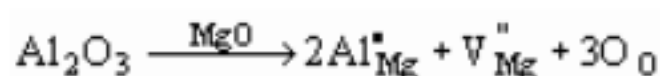
$K=1.38 \times 10^{-23} \text{ J/K}$

$T_1=25+273=298\text{K}$ $T_2=1600+273=1873\text{K}$

$$298\text{K}: \frac{n}{N} = \exp \left(- \frac{9.612 \times 10^{-19}}{2 \times 1.38 \times 10^{-23} \times 298} \right) = 1.92 \times 10^{-51}$$

$$1873\text{K}: \frac{n}{N} = \exp \left(- \frac{9.612 \times 10^{-19}}{2 \times 1.38 \times 10^{-23} \times 1873} \right) = 8 \times 10^{-9}$$

(b) 在 MgO 中加入百万分之一的 Al_2O_3 杂质, 缺陷反应方程为:



此时产生的缺陷为 $[V_{\text{Mg}}^{\bullet\bullet}]$ 杂质。

而由上式可知: $[\text{Al}_2\text{O}_3]=[V_{\text{Mg}}^{\bullet\bullet}]$ 杂质

当加入 $10^{-6} \text{ Al}_2\text{O}_3$ 时, 杂质缺陷的浓度为

$$[V_{\text{Mg}}^{\bullet\bullet}]_{\text{杂质}} = [\text{Al}_2\text{O}_3] = 10^{-6}$$

由(a)计算结果可知: 在 1873 K , $[V_{\text{Mg}}^{\bullet\bullet}]_{\text{热}} = 8 \times 10^{-9}$

显然: $[V_{\text{Mg}}^{\bullet\bullet}]_{\text{杂质}} > [V_{\text{Mg}}^{\bullet\bullet}]_{\text{热}}$, 所以在 1873 K 时杂质缺陷占优势。

4.5 对某晶体的缺陷测定生成能为 84KJ/mol , 计算该晶体在 1000K 和 1500K 时的缺陷浓度。

解: 根据热缺陷浓度公式:

$$\frac{n}{N} = \exp \left(- \frac{\Delta G}{2kT} \right)$$

由题意 $G=84\text{KJ/mol}=84000\text{J/mol}$

$$\text{则 } \frac{n}{M} = \exp \left(- \frac{\Delta G}{2RT} \right)$$

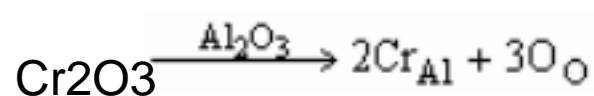
其中 $R=8.314\text{J/mol} \cdot \text{K}$

$$\text{当 } T_1=1000\text{K} \text{ 时, } \frac{n}{M} = \exp \left(- \frac{\Delta G}{2RT} \right) = \exp \left(- \frac{84000}{2 \times 8.314 \times 1000} \right) = 6.4 \times 10^{-3}$$

$$\text{当 } T_2=1500\text{K} \text{ 时, } \frac{n}{M} = \exp \left(- \frac{\Delta G}{2RT} \right) = \exp \left(- \frac{84000}{2 \times 8.314 \times 1500} \right) = 3.45 \times 10^{-2}$$

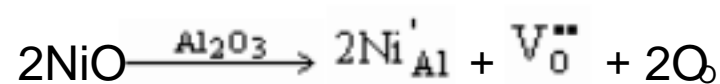
4.6 试写出在下列二种情况, 生成什么缺陷? 缺陷浓度是多少? (a) 在 Al_2O_3 中, 添加 $0.01\text{mol}\%$ 的 Cr_2O_3 , 生成淡红宝石 (b) 在 Al_2O_3 中, 添加 $0.5\text{mol}\%$ 的 NiO , 生成黄宝石。

解: (a) 在 Al_2O_3 中, 添加 $0.01\text{mol}\%$ 的 Cr_2O_3 , 生成淡红宝石的缺陷反应式为:



生成置换式杂质原子点缺陷。其缺陷浓度为： $0.01\% \times \frac{2}{5} = 0.004\% = 4 \times 10^{-3} \%$

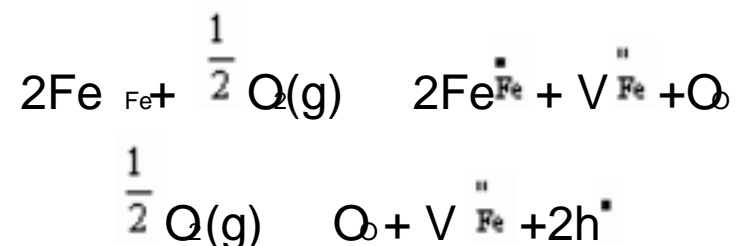
(b) 当添加 0.5mol% 的 NiO 在 Al₂O₃ 中，生成黄宝石的缺陷反应式为：



生成置换式的空位点缺陷。其缺陷浓度为： $0.5\% \times \frac{3}{5} = 0.3 \%$

4.7 非化学计量缺陷的浓度与周围气氛的性质、压力大小相关，如果增大周围氧气的分压，非化学计量化合物 Fe_{1-x}O 及 Zn_{1+x}O 的密度将发生怎样变化？增大？减少？为什么？

解：(a) 非化学计量化合物 Fe_{1-x}O，是由于正离子空位，引起负离子过剩：



按质量作用定律，平衡常数

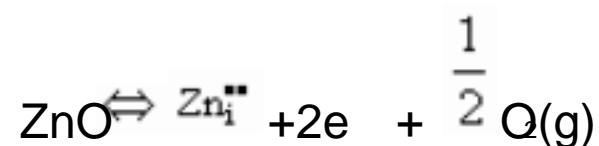
$$K = \frac{[\text{O}_{\text{O}}][\text{V}_{\text{Fe}}^{\bullet\bullet}][\text{h}^{\bullet}]^2}{P_{\text{O}_2}^{1/2}}$$

由此可得

$$[\text{V}_{\text{Fe}}^{\bullet\bullet}] \propto P_{\text{O}_2}^{1/6}$$

即：铁空位的浓度和氧分压的 1/6 次方成正比，故当周围分压增大时，铁空位浓度增加，晶体质量减小，则 Fe_{1-x}O 的密度也将减小。

(b) 非化学计量化合物 Zn_{1+x}O，由于正离子填隙，使金属离子过剩：



根据质量作用定律

$$K = [\text{Zn}_i^{\bullet\bullet}][\text{e}^-]^2 P_{\text{O}_2}^{1/2}$$

$$\text{得 } [\text{Zn}_i^{\bullet\bullet}] \propto P_{\text{O}_2}^{-1/6}$$

即：间隙离子的浓度与氧分压的 1/6 次方成反比，故增大周围氧分压，间隙离子浓度减小，晶体质量减小，则 Zn_{1+x}O 的密度也将减小。

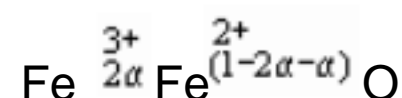
4.8 非化学计量化合物 Fe_xO 中，Fe³⁺/Fe²⁺ = 0.1，求 Fe_xO 中的空位浓度及 x 值。

解：非化学计量化合物 Fe_xO，可认为是 (mol) 的 Fe₂O₃ 溶入 FeO 中，缺陷反应式为：



2

此非化学计量化合物的组成为：



$$\text{已知：Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+} = 0.1$$

$$\text{则：} \frac{2\alpha}{1-2\alpha-\alpha} = 0.1$$

$$= 0.044$$

$$x = 2 + (1 - 3 \times 0.044) = 1 - 0.044 = 0.956$$

又： $[V_{Fe}^{3+}] = \frac{0.044}{1.956} = 0.044$

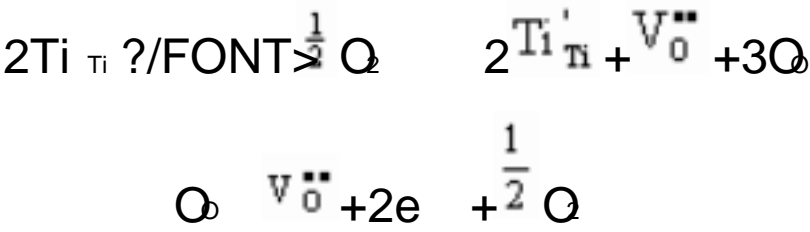
正常格点数 $N = 1 + x = 1 + 0.956 = 1.956$

空位浓度为 $\frac{[V_{Fe}^{3+}]}{N} = \frac{0.044}{1.956} = 2.25 \times 10^{-2}$

4.9 非化学计量氧化物 TiO_{2-x} 的制备强烈依赖于氧分压和温度：（a）试列出其缺陷反应式。（b）求其缺陷浓度表达式。

解：非化学计量氧化物 TiO_{2-x} ，其晶格缺陷属于负离子缺位而使金属离子过剩的类型。

（a）缺陷反应式为：



（b）缺陷浓度表达式：

$$[V_O^{''}] \propto [P_{O_2}]^{-\frac{1}{6}}$$

4.10 试比较刃型位错和螺型位错的异同点。

解：刃型位错和螺型位错的异同点见表 4-1 所示。

表 4-1 刃型位错和螺型位错的异同点

	刃型位错	螺型位错
与柏格斯矢量 \vec{b} 的位置关系	柏格斯矢量 \vec{b} 与刃性位错线垂直	柏格斯矢量 \vec{b} 与螺型位错线平行
位错分类	刃性位错有正负之分	螺形位错分为左旋和右旋
位错是否引起晶体畸变和形成应力场	引起晶体畸变和形成应力场，且离位错线越远，晶格畸变越小	引起晶体畸变和形成应力场，且离位错线越远，晶格畸变越小
位错类型	只有几个原子间距的线缺陷	只有几个原子间距的线缺陷

第五章 固溶体习题与解答

5.1 试述影响置换型固溶体的固溶度的条件。

解：

- 1. 离子尺寸因素

从晶体稳定性考虑，相互替代的离子尺寸愈相近，则固溶体愈稳定。若以 r_1 和 r_2 分别代表半径大

和半径小的两种离子的半径。当它们半径差 $\frac{r_1 - r_2}{r_1} < 15\%$ 时，形成连续置换型固溶体。若此值在 $15 \sim 30\%$ 时，可以形成有限置换型固溶体。而此值 $> 30\%$ 时，不能形成固溶体。

2、晶体的结构类型

形成连续固溶体的两个组分必须具有完全相同的晶体结构。结构不同最多只能生成有限固溶体。

3、离子的电价因素

只有离子价相同或复合替代离子价总和相同时，才可能形成连续置换型固溶体。

4、电负性因素

电负性相近，有利于固溶体的生成。

5.2 从化学组成、相组成考虑，试比较固溶体与化合物、机械混合物的差别。

解：从化学组成、相组成考虑，固溶体、化合物和机械混合物的区别列下表 5-1 比较之。

表 5-1 固溶体、化合物和机械混合物比较

(以 AO 溶质溶解在 B₂O 溶剂中为例)

比较项	固溶体	化合物	机械混合物
化学组成	$B_{2-x}A_xO^{3-\frac{x}{2}} (x = 0 \sim 2)$	AB ₂ O	AO+B ₂ O
相组成	均匀单相	单相	两相有界面

5.3 试阐明固溶体、晶格缺陷和非化学计量化合物三者之间的异同点。列出简明表格比较。

解：固溶体、晶格缺陷和非化学计量化合物都属晶体结构缺陷，但它们又各有不同，现列表 5-2 比较之。

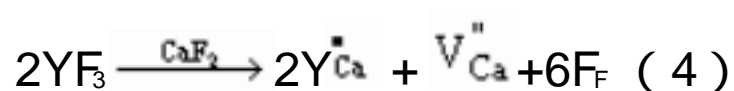
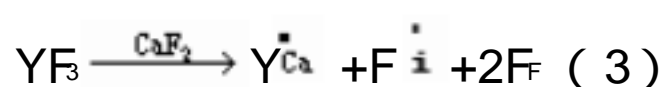
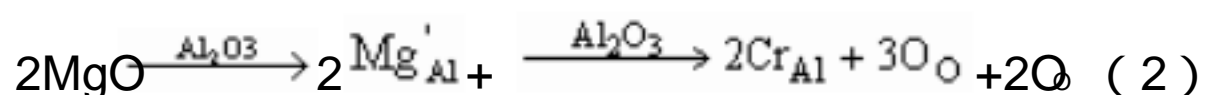
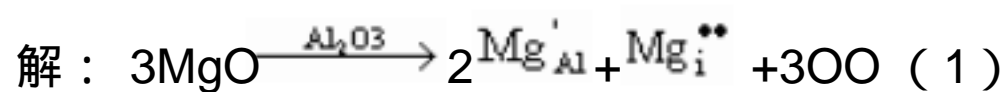
表 5-2 固溶体、晶格缺陷和非化学计量化合物比较

分类	形成原因		形成条件	缺陷反应	固溶式	溶解度
热缺陷	肖特基缺陷	晶格热振动	OK 以上	$O \rightleftharpoons V_M'' + V_X^{''}$	MX	只受温度控制
	弗伦克尔缺陷			$M_M = M_i^{''} + V_M'$ $X_X = X_i'' + V_X^{''}$	MX	
固溶体	无限置换型固溶体	掺杂溶解	$\frac{r_A - r_B}{r_A} < 15\%$, A ²⁺ 电价 = B ²⁺ 电价, AO 结构同	$AO \xrightarrow{BO} A_B + O_O$	B _{2-x} A _x O	受温度控制 x=0 ~ 1

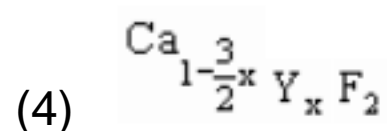
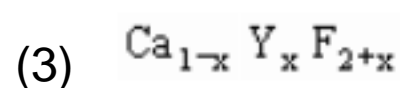
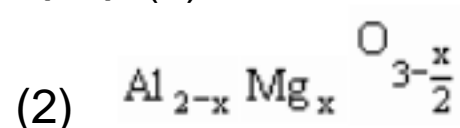
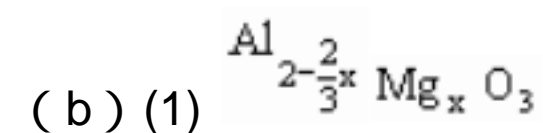
			BO,电负性相近			
	有限固溶体	间隙型	间隙离子半径小,晶体结构开放,空隙大	$\text{YF}_3 \xrightarrow{\text{CaF}_2}$ $\text{Y}_{\text{Ca}}^{\bullet} + \text{F}_{\text{i}}' + 2\text{F}_{\text{F}}$	$\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{F}_{2+x}$	掺杂量 < 固溶度, 受温度控制
		组分缺陷	$\left \frac{r_{\text{A}} - r_{\text{B}}}{r_{\text{A}}} \right $ < 30% , Ca^{2+} 电价 Zr^{4+} 电价	$2\text{CaO} \xrightarrow{\text{ZrO}_2}$ $\text{Ca}_{\text{Zr}}'' + \text{Ca}_{\text{i}}^{**} + 2\text{O}_{\text{O}}$ $\text{CaO} \xrightarrow{\text{ZrO}_2}$ $\text{Ca}_{\text{Zr}}'' + \text{V}_{\text{O}}^{**} + \text{O}_{\text{O}}$	$\text{Zr}_{1-x}\text{Ca}_{2x}\text{O}_2$ $\text{Zr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{O}_{2-x}$	掺杂量 < 固溶度, 受温度控制
非化学计量化合物	阳离子缺位	环境中气氛性质和压力变化	变价元素氧化物在氧化气氛中	$\xrightarrow{\text{Al}_2\text{O}_3} 2\text{Cr}_{\text{Al}} + 3\text{O}_{\text{O}}$ Q(g) $2\text{Fe} \xrightarrow{\text{Al}_2\text{O}_3} 2\text{Cr}_{\text{Al}} + 3\text{O}_{\text{O}}$ $+ \text{V} \xrightarrow{\text{Al}_2\text{O}_3} 2\text{Cr}_{\text{Al}} + 3\text{O}_{\text{O}}$ $+ \text{O}$	Fe_{1-x}O	$[\text{h}^{\bullet}]^{\frac{2}{3}}$ $[\text{P}_{\text{O}} \xrightarrow{\text{Al}_2\text{O}_3} 2\text{Cr}_{\text{Al}} + 3\text{O}_{\text{O}}]^{\frac{1}{6}}$
	阴离子间隙			$\xrightarrow{\text{Al}_2\text{O}_3} 2\text{Cr}_{\text{Al}} + 3\text{O}_{\text{O}}$ $\text{Q(g)} \quad \text{O}_{\text{i}}'' + \text{U}_{\text{U}}^{**} (2\text{h}^{\frac{1}{2}})$	UO_{2+x}	$[\text{O}_{\text{i}}'']^{\frac{2}{3}} [\text{P}_{\text{O}_2}]^{\frac{1}{6}}$
	阳离子间隙		变价元素氧化物在还原气氛中	$\text{ZnO}^{\frac{2}{3}\frac{1}{2}}$ $\xrightarrow{\text{Al}_2\text{O}_3} 2\text{Cr}_{\text{Al}} + 3\text{O}_{\text{O}}$ $+ 2\text{e}$ $+ \xrightarrow{\text{Al}_2\text{O}_3} 2\text{Cr}_{\text{Al}} + 3\text{O}_{\text{O}}$ Q(g)	Zn_{1+x}O	$[\text{Zn}_{\text{i}}^{\bullet}]^{\frac{2}{3}}$ $\xrightarrow{\text{Al}_2\text{O}_3} 2\text{Cr}_{\text{Al}} + 3\text{O}_{\text{O}}$
	阴离子缺位			O $\xrightarrow{\text{Al}_2\text{O}_3} 2\text{Cr}_{\text{Al}} + 3\text{O}_{\text{O}}$ $+ 2\text{Ti}_{\text{Ti}}'$	TiO_{2-x}	$[\text{V} \xrightarrow{\text{Al}_2\text{O}_3} 2\text{Cr}_{\text{Al}} + 3\text{O}_{\text{O}}]^{\frac{2}{3}}$ $\xrightarrow{\text{Al}_2\text{O}_3} 2\text{Cr}_{\text{Al}} + 3\text{O}_{\text{O}}$

				$+ \xrightarrow{\text{Al}_2\text{O}_3} 2\text{Cr}_{\text{Al}} + 3\text{O}_{\text{O}}$ Q(g)		
--	--	--	--	---	--	--

5.4 试写出少量 MgO 掺杂到 Al_2O_3 中和少量 YF_3 掺杂到 CaF_2 中的缺陷方程。（a）判断方程的合理性。（b）写出每一方程对应的固溶式。

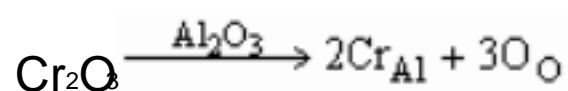
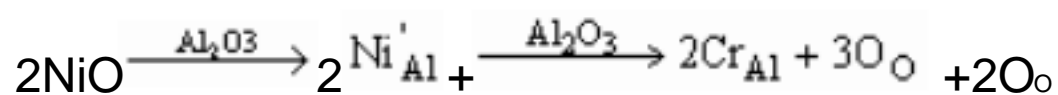


（a）书写缺陷方程首先考虑电价平衡，如方程（1）和（4）。在不等价置换时， $3\text{Mg}^{2+} \rightarrow 2\text{Al}^{3+}$ ； $2\text{Y}^{3+} \rightarrow 3\text{Ca}^{2+}$ 。这样即可写出一组缺陷方程。其次考虑不等价离子等量置换，如方程（2）和（3） $2\text{Mg}^{2+} \rightarrow 2\text{Al}^{3+}$ ； $\text{Y}^{3+} \rightarrow \text{Ca}^{2+}$ 。这样又可写出一组缺陷方程。在这两组方程中，从结晶化学的晶体稳定性考虑，在离子晶体中除萤石型晶体结构可以产生间隙型固溶体以外，由于离子晶体中阴离子紧密堆积，间隙阴离子或阳离子都会破坏晶体的稳定性。因而间隙型缺陷在离子晶体中（除萤石型）较少见。上述四个方程以（2）和（3）较合理。当然正确的判断必须用固溶体密度测定法来决定。



5.5 一块金黄色的人造黄玉，化学分析结果认为，是在 Al_2O_3 中添加了 0.5mol%NiO 和 0.02mol% Cr_2O_3 。试写出缺陷反应方程（置换型）及化学式。

解：NiO 和 Cr_2O_3 固溶入 Al_2O_3 的缺陷反应为：



固溶体分子式为： $\text{Al}_{2-x-y} \text{Ni}_x \text{Cr}_y \text{O}_{3-\frac{x}{2}}$

取 1mol 试样为基准，则

$$m_{\text{NiO}} = 0.005 ; m_{\text{Cr}_2\text{O}_3} = 0.0002 ; m_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 1 - 0.005 - 0.0002 = 0.9948$$



取代前 Al_2O_3 所占晶格为：

$$0.9948 + 0.005/2 + 0.0002 = 0.9975 \text{mol} (\text{Al}_2\text{O}_3)$$

取代后各组分所占晶格分别为：

$$\text{Al}_2\text{O}_3 : \frac{0.9948}{0.9975} = 0.9973 \text{ mol}$$

$$\text{NiO} : \frac{0.005}{0.9975} = 0.005 \text{ mol}$$

$$\text{Cr}_2\text{O}_3 : \frac{0.0002}{0.9975} = 0.0002 \text{ mol}$$

取代后，固溶体的分子式为：

$$0.9973 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 0.005 \text{ NiO} \cdot 0.0002 \text{ Cr}_2\text{O}_3$$

$$\text{或 } \text{Al}_{1.9946} \text{Ni}_{0.005} \text{Cr}_{0.0004} \text{O}_{2.9975}$$

$$x=0.005, Y=0.0004$$

$$1.9946=2 - 0.005 - 0.0004=2 - x - y$$

$$2.9975=3 - \frac{1}{2} \times 0.005 = 3 - \frac{1}{2} x$$

5.6 ZnO是六方晶系， $a=0.3242\text{nm}$ ， $c=0.5195\text{nm}$ ，每个晶胞中含 2 个 ZnO分子，测得晶体密度分别为 5.74，5.606 g/cm³，求这两种情况下各产生什么型式的固溶体？

解：六方晶系的晶胞体积

$$V = \frac{\sqrt{3}}{2} a^2 c = \frac{\sqrt{3}}{2} \times 3.242^2 \times 5.195 \times 10^{-24} = 4.73 \times 10^{-23} \text{ cm}^3$$

在两种密度下晶胞的重量分别为

$$W=d_1v=5.74 \times 4.73 \times 10^{-23}=2.72 \times 10^{-22}(\text{g})$$

$$W=d_2v=5.606 \times 4.73 \times 10^{-23}=2.65 \times 10^{-22}(\text{g})$$

理论上单位晶胞重

$$W = \frac{2M_{\text{Zn}} + 2M_{\text{O}}}{N_0}$$

$$=2.69 \times 10^{-22}(\text{g})$$

密度是 d_1 时为间隙型固溶体，是 d_2 时为置换型固溶体。

5.7 对于 MgO 、 Al_2O_3 和 Cr_2O_3 ，其正、负离子半径比分别为 0.47、0.36 和 0.40。 Al_2O_3 和 Cr_2O_3 形成连续固溶体。(a) 这个结果可能吗？为什么？(b) 试预计，在 MgO - Cr_2O_3 系统中的固溶度是有限还是很大？为什么？

解：(a) Al_2O_3 与 Cr_2O_3 有可能形成连续固溶体。因为：

$$\frac{R_1 - R_2}{R_1} = \frac{0.40 - 0.36}{0.40} = 10\% < 15\%$$

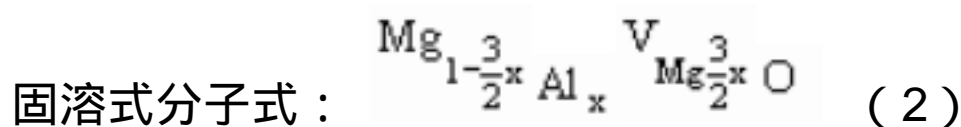
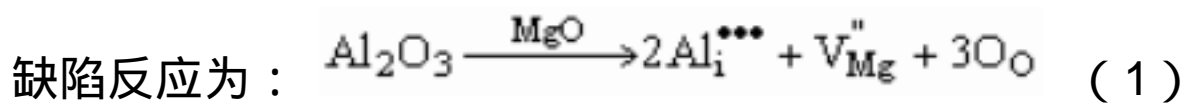
结构类型相同，均属刚玉型结构。

(b) 对于 MgO - Cr_2O_3 系统，由于结构类型相差较大，前者为 NaCl 型，后者为刚玉型。虽然 $\frac{R_1 - R_2}{R_1}$

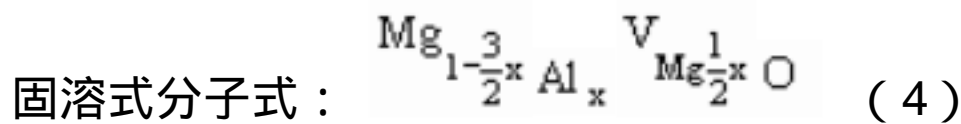
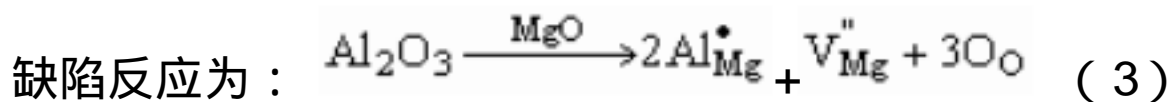
$$= \frac{0.47 - 0.4}{0.47} = 14.89\% < 15\%, \text{ 也不可能形成完全互溶的固溶体，而只能是有限固溶。}$$

5.8 Al_2O_3 在 MgO 中将形成有限固溶体，在低共熔温度 1995 时，约有 18wt% Al_2O_3 溶入 MgO 中， MgO 单位晶胞尺寸减小。试预计下列情况下密度的变化。(a) Al^{3+} 为间隙离子，(b) Al^{3+} 为置换离子。

解：(a) Al^{3+} 为间隙离子：



(b) Al^{3+} 为置换离子：



取 100g 试样为基准：(为摩尔数)

$$m_{\text{Al}_2\text{O}_3} = \frac{18}{M_{\text{Al}_2\text{O}_3}} = \frac{18}{102} = 0.176 \text{ (m 为摩尔数)}$$

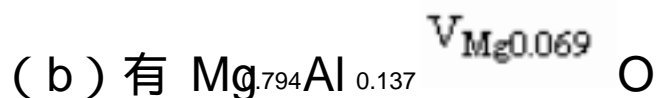
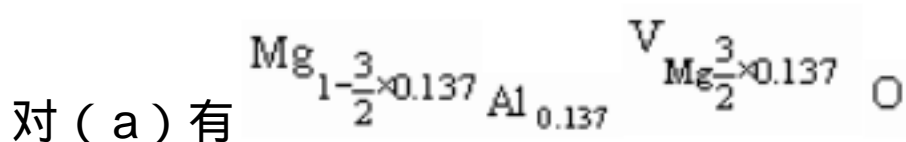
$$m_{\text{MgO}} = \frac{82}{M_{\text{MgO}}} = \frac{82}{40.3} = 2.035$$

MgO 中固溶 18%wt 的 Al_2O_3 后的分子式为：



(5) 式各项除以 2.563 得 $\text{Mg}_{0.794}\text{Al}_{0.137}\text{O} \quad (6)$

由 (6) 式得 $x=0.137$ 代入 (2) (4) 式，



设：固溶前后晶胞体积不变，则密度变化为：

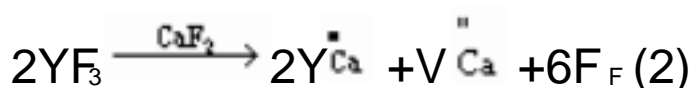
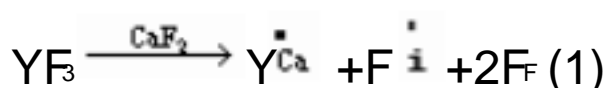
$$\frac{\rho'}{\rho_{\text{MgO}}} = \frac{0.176 M_{\text{Al}_2\text{O}_3} + 2.035 M_{\text{MgO}}}{2.563 M_{\text{MgO}}} = \frac{0.176 \times 102 + 2.035 \times 40.3}{2.563 \times 40.3} = 0.968$$

(ρ_{MgO} , ρ' 分别代表固溶前后密度)

所以，固溶后的密度小于固溶前的密度。

5.9 用 0.2mol YF_3 加入 CaF_2 中形成固溶体，实验测得固溶体的晶胞参数 $a=0.55\text{nm}$ ，测得固溶体密度 $=3.64\text{g/cm}^3$ ，试计算说明固溶体的类型？(元素的相对原子质量： $\text{Y}=88.90$ ； $\text{Ca}=40.08$ ； $\text{F}=19.00$)

解： YF_3 加入 CaF_2 的缺陷反应方程如下：



方程 (1) 和 (2) 的固溶式：(1) $\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{F}_{2+x}$ (2) $\text{Ca}_{(1-3/2x)}\text{Y}_x\text{F}_2$

按题意 $x=0.2$ 代入上述固溶式得：间隙型固溶体分子式为 $\text{Ca}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{F}_{2.2}$

置换型固溶体分子式为 $\text{Ca}_{0.7}\text{Y}_{0.2}\text{F}_2$ ；它们的密度分别设为 ρ_1 和 ρ_2 。 CaF_2 是萤石型晶体，单位晶胞内含有 4 个萤石分子。

$$\rho_1 = \frac{4 \times 0.8 \times 40.08 + 4 \times 0.2 \times 88.9 + 8 \times 2.2 / 2 \times 19}{6.02 \times 10^{23} \times (0.55 \times 10^{-7})^3} = 3.659 \text{ (g/cm}^3\text{)}$$

$$\rho_2 = \frac{4 \times 0.7 \times 40.08 + 4 \times 0.2 \times 88.9 + 8 \times 2 / 2 \times 19}{6.02 \times 10^{23} \times (0.55 \times 10^{-7})^3} = 3.346 \text{ (g/cm}^3\text{)}$$

由 ρ_1 与 ρ_2 计算值与实测密度 $\rho = 3.64 \text{ g/cm}^3$ 比较, ρ_1 值接近 3.64 g/cm^3 , 因此 0.2 mol YF_3 加入 CaF_2 中形成间隙型固溶体。

第六章 熔体和非晶态固体

6-1 说明熔体中聚合物形成过程？

答：聚合物的形成是以硅氧四面体为基础单位，组成大小不同的聚合体。

可分为三个阶段 初期：石英的分化；

中期：缩聚并伴随变形；

后期：在一定时间和一定温度下，聚合和解聚达到平衡。

6-2 简述影响熔体粘度的因素？

答：影响熔体粘度的主要因素：温度和熔体的组成。

碱性氧化物含量增加，剧烈降低粘度。

随温度降低，熔体粘度按指数关系递增。

6-3 名词解释（并比较其异同）

晶子学说和无规则网络学说

单键强

分化和缩聚

网络形成剂和网络变性剂

答：晶子学说：玻璃内部是由无数“晶子”组成，微晶子是带有晶格变形的有序区域。它们分散在无定形介质中，晶子向无定形部分过渡是逐渐完成时，二者没有明显界限。

无规则网络学说：凡是成为玻璃态的物质和相应的晶体结构一样，也是由一个三度空间网络所构成。这种网络是由离子多面体（三角体或四面体）构筑起来的。晶体结构网是由多面体无数次有规律重复构成，而玻璃中结构多面体的重复没有规律性。

单键强：单键强即为各种化合物分解能与该种化合物配位数的商。

分化过程：架状 $[\text{SiO}_4]$ 断裂称为熔融石英的分化过程。

缩聚过程：分化过程产生的低聚化合物相互发生作用，形成级次较高的聚合物，次过程为缩聚过程。

网络形成剂：正离子是网络形成离子，对应氧化物能单独形成玻璃。即凡氧化物的单键能/熔点 $> 0.74 \text{ kJ/mol} \cdot \text{K}$ 者称为网络形成剂。

网络变性剂：这类氧化物不能形成玻璃，但能改变网络结构，从而使玻璃性质改变，即单键强/熔点 $< 0.125 \text{ kJ/mol} \cdot \text{K}$ 者称为网络变性剂。

6-4 试用实验方法鉴别晶体 SiO_2 、 SiO_2 玻璃、硅胶和 SiO_2 熔体。它们的结构有什么不同？

答：利用 X—射线检测。

晶体 SiO_2 —质点在三维空间做有规律的排列，各向异性。

SiO_2 熔体—内部结构为架状，近程有序，远程无序。

SiO_2 玻璃—各向同性。

硅胶—疏松多孔。

6-5 玻璃的组成是 13wt%NaO 13wt%CaO 74wt%SiO₂ , 计算桥氧分数？
解：

	NaO	CaO	SiO ₂
wt%	13	13	74
mol	0.21	0.23	1.23
mol%	12.6	13.8	73.6

$$R=(12.6+13.8+73.6 \times 2)/ 73.6=2.39$$
$$Z=4 \quad X=2R- Z=2.39 \times 2 - 4=0.72$$
$$Y=Z \quad - X= 4 - 0.72=3.28$$
$$\text{氧桥 \%}=3.28/ (3.28 \times 0.5+0.72)$$
$$=69.5\%$$

6-6 有两种不同配比的玻璃，其组成如下：

序号	NaO(wt%)	Al ₂ O ₃ (wt%)	SiO ₂ (wt%)
1	8	12	80
2	12	8	80

试用玻璃结构参数说明两种玻璃高温下粘度的大小？

解：对于 1：Z=4 R₁=O/Si=2.55
$$X_1=2R_1 - 4=1.1 \quad Y_1=Z - X_1= 4 - 1.1=2.9$$

对于 2：R₂= O/Si=2.45
$$X_2=2R_2 - 4=0.9 \quad Y_2= 4 - X_2= 4 - 0.9=3.1$$

$$Y_1 < Y_2 \quad \text{序号 1 的玻璃组成的粘度比序号 2 的玻璃小。}$$

6-7 在 SiO₂中应加入多少 NaO, 使玻璃的 O/Si=2.5，此时析晶能力是增强还是削弱？

解：设加入 x mol 的 NaO, 而 SiO₂的量为 y mol。
则 O/Si= (x+2y) / y =2.5
$$x=y/2 \quad \text{即二者的物质质量比为 1:2 时，O/Si=2.5。}$$

因为 O/Si 增加了，粘度下降，析晶能力增强了。

6-8 有一种平板玻璃组成为 14NaO—13CaO—73SiO₂ (wt%重量百分比)，其密度为 2.5g/cm³，
计算玻璃的原子堆积系数 (AFP) 为多少？计算该玻璃的结构参数值？

解：该玻璃的平均分子量
$$GM=0.14 \times 62+0.13 \times 56+0.73 \times 60.02=59.77$$

在 1?³中原子数为
$$n= \quad \text{No/GM}=2.5 \times 10^{-24} \times 6.02 \times 10^{23}/59.77 =0.252 \quad \text{个/} ?^3$$

在 1?³原子所占体积
$$V=0.0252 \times 4/3 \quad [0.14 \times 2 \times 0.98^3+0.13 \times 1.06^3+0.73 \times 0.39^3+(0.14+0.13+0.73 \times 2)$$
$$\times 1.32^3]$$

$$=0.4685$$

AFP=0.46
结构参数：

	NaO	CaO	SiO ₂
wt%	14	13	73
mol	0.23	0.23	1.22
mol%	13.7	13.7	72.6

$$R=(13.7+13.7+72.6 \times 2)/ 72.6=2.38$$

$$Z=4 \quad X=2R-Z=2.38 \times 2 - 4=0.76$$

$$Y=Z - X= 4 - 0.76=3.24$$

6-9 试比较硅酸盐玻璃与硼酸盐玻璃在结构与性能上的差异。

答：结构差异：硅酸盐玻璃：石英玻璃是硅酸盐玻璃的基础。石英玻璃是硅氧四面体 $[\text{SiO}_4]$ 以顶角相连而组成的三维架状结构。由于 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 键角变动范围大，使石英玻璃中 $[\text{SiO}_4]$ 四面体排列成无规则网络结构。 SiO_2 是硅酸盐玻璃中的主要氧化物。

硼酸盐玻璃：B 和 O 交替排列的平面六角环的 $\text{B}-\text{O}$ 集团是硼酸盐玻璃的重要基元，这些环通过 $\text{B}-\text{O}-\text{B}$ 链连成三维网络。 B_2O_3 是网络形成剂。这种连环结构与石英玻璃硅氧四面体的不规则网络不同，任何 $\text{O}-\text{B}$ 三角体的周围空间并不完全被临接的三角体所填充，两个原子接近的可能性较小。

性能差异：硅酸盐玻璃：试剂和气体介质化学稳定性好、硬度高、生产方法简单等优点。

硼酸盐玻璃：硼酸盐玻璃有某些优异的特性。例如：硼酐是唯一能用以制造有吸收慢中子的氧化物玻璃；氧化硼玻璃的转化温度比硅酸盐玻璃低得多；硼对中子射线的灵敏度高，硼酸盐玻璃作为原子反应堆的窗口对材料起屏蔽中子射线的作用。

6-10 解释硼酸盐玻璃的硼反常现象？

答：硼反常现象：随着 $\text{NaO}(\text{R}_2\text{O})$ 含量的增加，桥氧数增大，热膨胀系数逐渐下降。当 NaO 含量达到 15%—16% 时，桥氧又开始减少，热膨胀系数重新上升，这种反常现象就是硼反常现象。

硼反常现象原因：当数量不多的碱金属氧化物同 B_2O_3 一起熔融时，碱金属所提供的氧不像熔融 SiO_2 玻璃中作为非桥氧出现在结构中，而是使硼转变为由桥氧组成的硼氧四面体。致使 B_2O_3 玻璃从原来二度空间层状结构部分转变为三度空间的架状结构，从而加强了网络结构，并使玻璃的各种物理性能变好。这与相同条件下的硅酸盐玻璃性能随碱金属或碱土金属加入量的变化规律相反。

第七章 固体表面与界面

7-1 分析说明：焊接、烧结、粘附接合和玻璃 - 金属封接的作用原理？

7-2 $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系统的低共熔物放在 Si_3N_4 陶瓷片上，在低共熔温度下，液相的表面张力为 $900 \times 10^{-3} \text{ N/m}$ ，液体与固体的界面能为 $600 \times 10^{-3} \text{ N/m}$ ，测得接触角为 70.52° ，求 Si_3N_4 的表面张力。

把 Si_3N_4 在低共熔温度下进行热处理，测试其热腐蚀的槽角 60° ，求 Si_3N_4 的晶界能？

解：已知 $\gamma_{LV}=900 \times 10^{-3} \text{ N/m}$ $\gamma_{SL}=600 \times 10^{-3} \text{ N/m}$ $\theta=70.52^\circ$

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cos \theta = 600 \times 10^{-3} + 900 \times 10^{-3} \times \cos 70.25 = 900.13 \times 10^{-3} \text{ N/m}$$

已知 $\theta = 60^\circ$

$$\gamma_{SS} = 2 \gamma_{SV} \cos \theta / 2 = 2 \times 900 \times 10^{-3} \times \cos 60 / 2 = 1.559 \text{ N/m}$$

7-3 氧化铝瓷件中需要被银，已知 1000 时 $\gamma_{(\text{Al}_2\text{O}_3(\text{S}))} = 1.0 \times 10^{-3} \text{ N/m}$ ， $\gamma_{(\text{Ag}(\text{L}))} = 0.92 \times 10^{-3} \text{ N/m}$ ， $\gamma_{(\text{L})/(\text{Al}_2\text{O}_3(\text{S}))} = 1.77 \times 10^{-3} \text{ N/m}$ ，问液态银能否湿润氧化铝瓷件表面？用什么方法改善它们之间的湿润性？

解：由于 $\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cos \theta$ $\cos \theta = -0.84$ $\theta = 147^\circ > 90^\circ$

液态银不能湿润氧化铝瓷件表面，但可以通过降低 θ_{SL} 使其小于 θ_{SV} ，从而达到湿润的目的。

方法如下：加入一些金属降低 θ_{SL} 。

7-4 影响湿润的因素有那些？

答：固体表面粗糙度 当真实接触角 小于 90° 时，粗糙度越大，表面接触角越小，就越容易湿润；当 大于 90° ，则粗糙度越大，越不利于湿润。

吸附膜 吸附膜的存在使接触角增大，起着阻碍作用。

7-5 说明吸附的本质？

答：吸附是固体表面力场与吸附分子发出的力场相互作用的结果，它是发生在固体上的。根据相互作用力的性质不同，可分为物理吸附和化学吸附两种。

物理吸附：由分子间引力引起的，这时吸附物分子与吸附剂晶格可看作是两个分立的系统。

化学吸附：伴随有电子转移的键合过程，这时应把吸附分子与吸附剂晶格作为一个统一的系统来处理。

7-6 什么是晶界结构？

答：晶界结构是指晶界在多晶体中的形状、结构和分布。

7-7 试说明晶粒之间的晶界应力的大小对晶体性能的影响？

答：两种不同热膨胀系数的晶相，在高温燃烧时，两个相完全密合接触，处于一种无应力状态，但当它们冷却时，由于热膨胀系数不同，收缩不同，晶界中就会存在应力。晶界中的应力大则有可能在晶界上出现裂纹，甚至使多晶体破裂，小则保持在晶界内。




第八章 浆体的胶体化学原理

8-1

	结构水	结 构 水		自由水
		牢固结构水	松结构水	
含义	以 OH基形式存在于黏土晶格结构内的水	吸附在黏土矿物层间及表面的定向水分子层，它与黏土胶粒形成整体并一起移动	黏土表面定向排列过度到非定向排列的水层，它处于胶粒的扩散层内	黏土胶团外的非定向水分子层
作用范围	在黏土结构的	3~10 水分子层	<200?	>200?
特点	脱水后黏土结构破坏	密度小，热容小 介电常数小，冰点低		
流动性	结构水 / 自由水 比例小，流动性好			
可朔性	黏土胶粒水膜厚度在 100?（约 30 水分子层）时朔性最好			

8-2 黏土胶粒分散在水中时，因吸附层与扩散层各带有相反的电荷，所以相对移动时两者之间就存在着电位差，这个电位差称电动电位或 ζ - 电位。其数值对黏土泥浆的稳定性有重要的作用。

8-3 大 小

- (1) 离子置换能力 
- (2) 黏土的 ζ - 电位 
- (3) 泥浆的流动性 

(4) 泥浆的稳定性 

(5) 黏土的结合水 

8-4 泥浆的流动性是指泥浆含水量低，黏度小而流动度大的性质。

泥浆的触变性是泥浆静止不动时似凝固体，一经扰动或摇动，凝固的泥浆又重新获得流动性。如再静止又重新凝固，这样可以重复无数次。泥浆从流动状态到触变状态是逐渐的，非突变的，并伴随着黏度的增高。

8-5 Na_2CO_3 稀释的泥浆对黏土边面结合的结构拆散的得不完全，因而泥浆流动差而注浆速度高，触变性大，坯体致密度低。

8-6 影响因素：1) 含水量，2) 电解质，3) 颗粒大小，4) 黏土的矿物组成，5) 泥料处理工艺，6) 腐殖质含量，添加剂。泥料经过真空练泥排除气体；经过一定时间陈腐使水分均匀；适宜的腐殖质含量；添加朔化剂等方法提高瘠性物料的朔化。

8-7 黏土层面上的负电荷：黏土晶格内离子的同晶置换造成电价不平衡使之面板上带负电；在一定条件下，黏土的边棱由于从介质中接受质子而使边棱带正电荷。由于黏土的负电荷一般都大于正电荷，因此黏土是带有负电荷的。

8-8 为使非黏土瘠性材料呈现可塑性而解决制品成型得其进行朔化。

天然朔化剂：黏土。

有机朔化剂：聚乙烯醇，羟甲基纤维素，聚醋酸乙烯脂等。

第十章 相平衡

1. 解释下列名词：凝聚系统，介稳平衡，低共熔点，双升点，双降点，马鞍点，连线规则，切线规则，三角形规则，重心规则。

解：凝聚系统：不含气相或气相可以忽略的系统。

介稳平衡：即热力学非平衡态，能量处于较高状态，经常出现于硅酸盐系统中。

低共熔点：是一种无变量点，系统冷却时几种晶相同时从熔液中析出，或加热时同时融化。

双升点：处于交叉位的单转熔点。

双降点：处于共轭位的双转熔点。

马鞍点：三元相图界线上温度最高点，同时又是二元系统温度的最低点。

连线规则：将一界线（或其延长线）与相应的连线（或其延长线）相交，其交点是该界线上的温度最高点。

切线规则：将界线上某一点所作的切线与相应的连线相交，如交点在连线上，则表示界线上该处具有共熔性质；如交点在连线的延长线上，则表示界线上该处具有转熔性质，远离交点的晶相被回吸。

三角形规则：原始熔体组成点所在副三角形的三个顶点表示的物质即为其结晶产物；与这三个物质相应的初晶区所包围的三元无变量点是其结晶结束点。

重心规则：如无变点处于其相应副三角形的重心位，则该无变点为低共熔点；如无变点处于其相应副三角形的交叉位，则该无变点为单转熔点；如无变点处于其相应副三角形的共轭位，则该无变点为双转熔点。

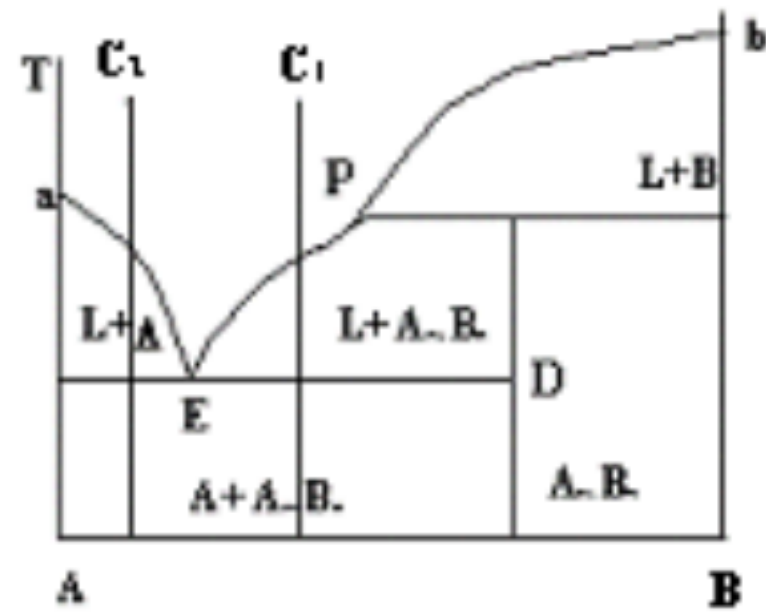
2. 从 SiO_2 的多晶转变现象说明硅酸盐制品中为什么经常出现介稳态晶相？

解：在 573 以下的低温， SiO_2 的稳定晶型为 b - 石英，加热至 573 转变为高温型的 a - 石英，这种转变较快；冷却时在同一温度下以同样的速度发生逆转变。如果加热速度过快，则 a - 石英过热而在 1600 时熔融。如果加热速度很慢，则在 870 转变为 a - 鳞石英。a - 鳞石英在加热较快时，过热到 1670 时熔融。当缓慢冷却时，在 870 仍可逆地转变为 a - 石英；当迅速冷却时，沿虚线过冷，在 163 转变为介稳态的 b - 鳞石英，在 117 转变为介稳态的 g - 鳞石英。加热时 g - 鳞石英仍在原转变温度以同样的速度先后转变为 b - 鳞石英和 a - 鳞石英。a - 鳞石英缓慢加热，在 1470 时转变为 a - 方石英，继续加热到 1713 熔融。当缓慢冷却时，在 1470 时可逆地转变为 a - 鳞石英；当迅速冷却时，沿虚线过冷，在 180~270 转变为介稳态的 b -

方石英；当加热 b - 方石英仍在 180~270 迅速转变为稳定状态的 a - 方石英。熔融状态的 SiO₂ 由于粘度很大，冷却时往往成为过冷的液相 - - 石英玻璃。虽然它是介稳态，由于粘度很大在常温下可以长期不变。如果在 1000 以上持久加热，也会产生析晶。熔融状态的 SiO₂，只有极其缓慢的冷却，才会在 1713 可逆地转变为 a - 方石英。对 SiO₂ 的相图进行分析发现，SiO₂ 的所有处于介稳状态的熔体的饱和蒸汽压都比相同温度范围内处于热力学稳定态的熔体的饱和蒸汽压高。而理论和实践证明，在给定的温度范围，具有最小蒸汽压的相一定是最稳定的相。所以由于晶型转变速度不同，在不同的加热或冷却速率下，硅酸盐制品中经常出现介稳态晶相。

3. SiO₂ 具有很高的熔点，硅酸盐玻璃的熔制温度也很高。现要选择一种氧化物与 SiO₂ 在 800 的低温下形成均一的二元氧化物玻璃，请问，选何种氧化物？加入量是多少？
解：根据 Na₂O- SiO₂ 系统相图可知最低共熔点为 799 。故选择 Na₂O 能与 SiO₂ 在 800 的低温下形成均一的二元氧化物玻璃。

4. 具有不一致熔融二元化合物的二元相图〔图 10-12 (c) 〕在低共熔点 E 发生如下析晶过程：
 $L \rightleftharpoons A + C$, 已知 E 点的 B 含量为 20%, 化合物 C 的 B 含量为 64%。今有 C₁, C₂ 两种配料，已知 C₁ 中 B 含量是 C₂ 中 B 含量的 1.5 倍，且在高温熔融冷却析晶时，从该二配料中析出的初相（即达到低共熔温度前析出的第一种晶体）含量相等。请计算 C₁, C₂ 的组成。



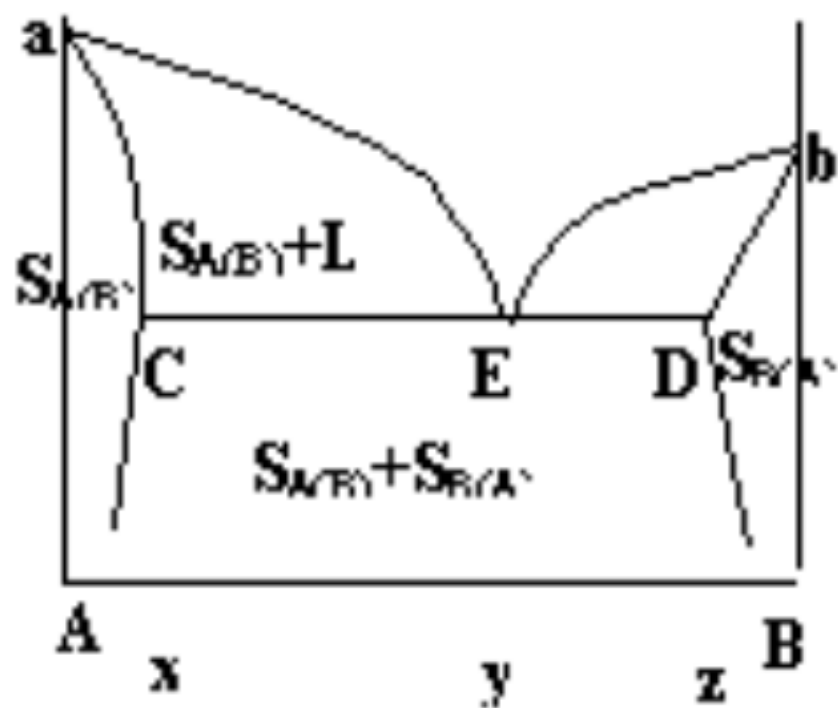
解：设 C₂ 中 B 含量为 x，则 C₁ 中 B 含量为 1.5x，由题意得：

$$\text{解得 } x = 17.3 \quad \frac{20 - x}{1.5x - 20} = \frac{1.5x - 20}{64 - 20}$$

所以 C₁ 组成 B 含量为 26%，C₂ 组成 B 含量为 17.3%。

5. 已知 A, B 两组分构成具有低共熔点的有限固溶体二元相图〔图 10-12 (i) 〕。试根据下列实验数据绘制相图的大致形状： A 的熔点为 1000，B 的熔点为 700。含 B 为 0.25mol 的试样在 500 完全凝固，其中含 0.733 mol 初相 和 0.267mol (+) 共生体。含 B 为 0.5mol 的试样在同一温度下完全凝固，其中含 0.4 mol 初相 和 0.6mol (+) 共生体，而 相总量占晶相总量的 50%。实验数据均在达到平衡状态时测定。

解：设 C 点含 B 为 x%, E 点含 B 为 y%, D 点含 B 为 z%，由题意借助杠杆规则得关系式：



$$\begin{cases} \frac{y-25}{y-x} = 73\frac{1}{3}\% \\ \frac{y-50}{y-x} = 40\% \\ \frac{z-50}{z-x} = 50\% \end{cases}$$

解得：

$$\begin{cases} x=5.1\% \\ y=79.9\% \\ z=94.9\% \end{cases}$$

由此可确定 C、D、E 三点的位置，从而绘出其草图。

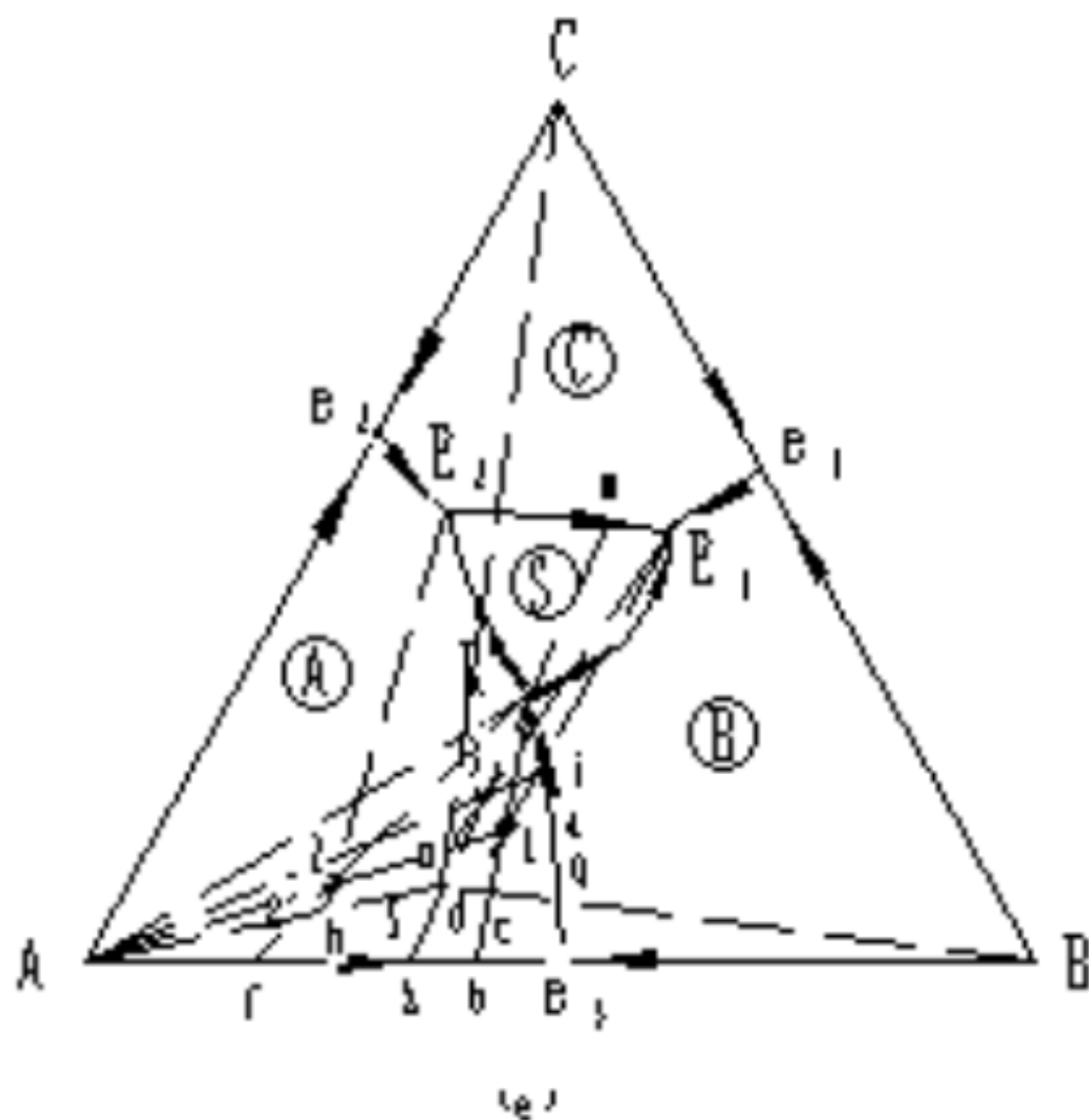
6. 在三元系统的浓度三角形上画出下列配料的组成点，并注意其变化规律。

1. A=10%, B=70%, C=20% (质量百分数，下同)
2. A=10%, B=20%, C=70%
3. A=70%, B=20%, C=10%

今有配料 (1) 3kg，配料 (2) 2kg，配料 (3) 5kg，若将此三配料混合加热至完全熔融，试根据杠杆规则用作图法求熔体的组成。

解：根据题中所给条件，在浓度三角形中找到三个配料组成点的位置。连接配料 (1) 与配料 (2) 的组成点，按杠杆规则求其混合后的组成点。再将此点与配料 (3) 的组成点连接，此连线的中点即为所求的熔体组成点。

7. 图〔10-24 (e)〕是具有双降升点的生成一个不一致熔融三元化合物的三元相图。请分析 1, 2, 3 点的析晶路程的各自特点，并在图中用阴影标出析晶时可能发生穿相区的组成范围。组成点 n 在 SC 连线上，请分析它的析晶路程。



解：熔体 1 的析晶路程：

$$\begin{aligned}
 &\text{熔体1} \xrightarrow[P-1, F-3]{L} 1[A, (A)] \xrightarrow[P-2, F-2]{L \rightarrow A} a[A, A+(B)] \xrightarrow[P-3, F-1]{L \rightarrow A+B} R_{1\text{熔体}}[b, A+B+(S)] \\
 &\xrightarrow[P-4, F-0]{L+A+B \rightarrow S} R_{1\text{熔体}}[c, S+B+(A\text{消失})] \xrightarrow[P-3, F-1]{L+B \rightarrow S} E_{1\text{熔体}}[d, S+B+(C)] \\
 &\xrightarrow[P-4, F-0]{L \rightarrow S+B+C} E_{1\text{熔体}}[1, S+B+C]
 \end{aligned}$$

熔体 2 的析晶路程：

$$\begin{aligned}
 &\text{熔体2} \xrightarrow[P-1, F-3]{L} 2[A, (A)] \xrightarrow[P-2, F-2]{L \rightarrow A} a[A, A+(B)] \xrightarrow[P-3, F-1]{L \rightarrow A+B} R_{1\text{熔体}}[f, A+B+(S)] \\
 &\xrightarrow[P-4, F-0]{L+A+B \rightarrow S} R_{1\text{熔体}}[g, A+S+(B\text{消失})] \xrightarrow[P-3, F-1]{L+A \rightarrow S} E_{2\text{熔体}}[h, A+S+(C)] \\
 &\xrightarrow[P-4, F-0]{L \rightarrow A+S+C} E_{2\text{熔体}}[2, A+S+C]
 \end{aligned}$$

熔体 3 的析晶路程；

$$\begin{aligned}
 &\text{熔体3} \xrightarrow[P-1, F-3]{L} 3[A, (A)] \xrightarrow[P-2, F-2]{L \rightarrow A} j[A, A+(B)] \xrightarrow[P-3, F-1]{L \rightarrow A+B} R_{1\text{熔体}}[k, A+B+(S)] \\
 &\xrightarrow[P-4, F-0]{L \rightarrow A+B \rightarrow S} R_{1\text{熔体}}[S, S+(A, B\text{同时消失})] \xrightarrow[P-2, F-2]{L \rightarrow S \rightarrow B+C} m[S, S+(C)] \\
 &\xrightarrow[P-3, F-1]{L \rightarrow S \rightarrow B+C} E_{1\text{熔体}}[n, S+C+(B)] \xrightarrow[P-4, F-0]{L \rightarrow S+B+C} E_{1\text{熔体}}[3, S+B+C]
 \end{aligned}$$

8. 在 (图 10-36) 中：

- (1). 划分副三角形；
- (2). 用箭头标出界线上温度下降的方向及界线的性质；
- (3). 判断化合物的性质；

(4). 写出各无变量点的性质及反应式；分析 M点的析晶路程，写出刚到达析晶终点时各晶相的含量。

解：（1）、（2）见图解；

（3）S1不一致熔融化合物， S2一致熔融化合物， S3不一致熔融化合物， S4不一致熔融化合物， S5一致熔融化合物， S6一致熔融化合物。

（4）E 为单转熔点： $L + C \rightarrow S_6 + S_5$

F 为双转熔点： $L \rightarrow S_4 + S_6 + S_5$

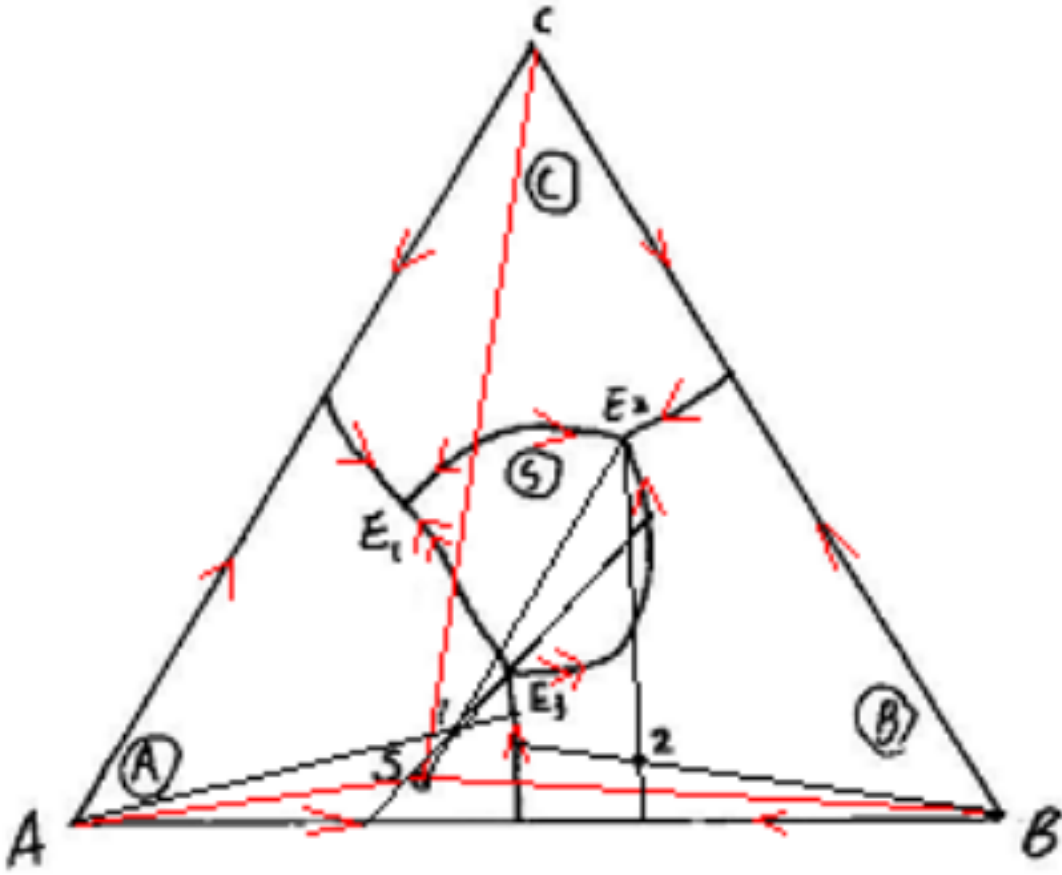
G为单转熔点： $L + S_6 \rightarrow S_3 + S_4$

H为单转熔点： $L + S_4 \rightarrow S_3 + S_5$

9. 分析相图（图 10-37）中点 1、2 熔体的析晶路程。（注：S、1、E 在一条直线上）。

解：熔体 1 具有穿相区的特征，液相在 E3点反应完，固相只剩 S 一个相，所以穿过 S 相区，最终在 E2点结束。

熔体 2 液相在 E3点反应完，固相剩 S 和 B 两个相，无穿相区情况，最终在 E2点结束。



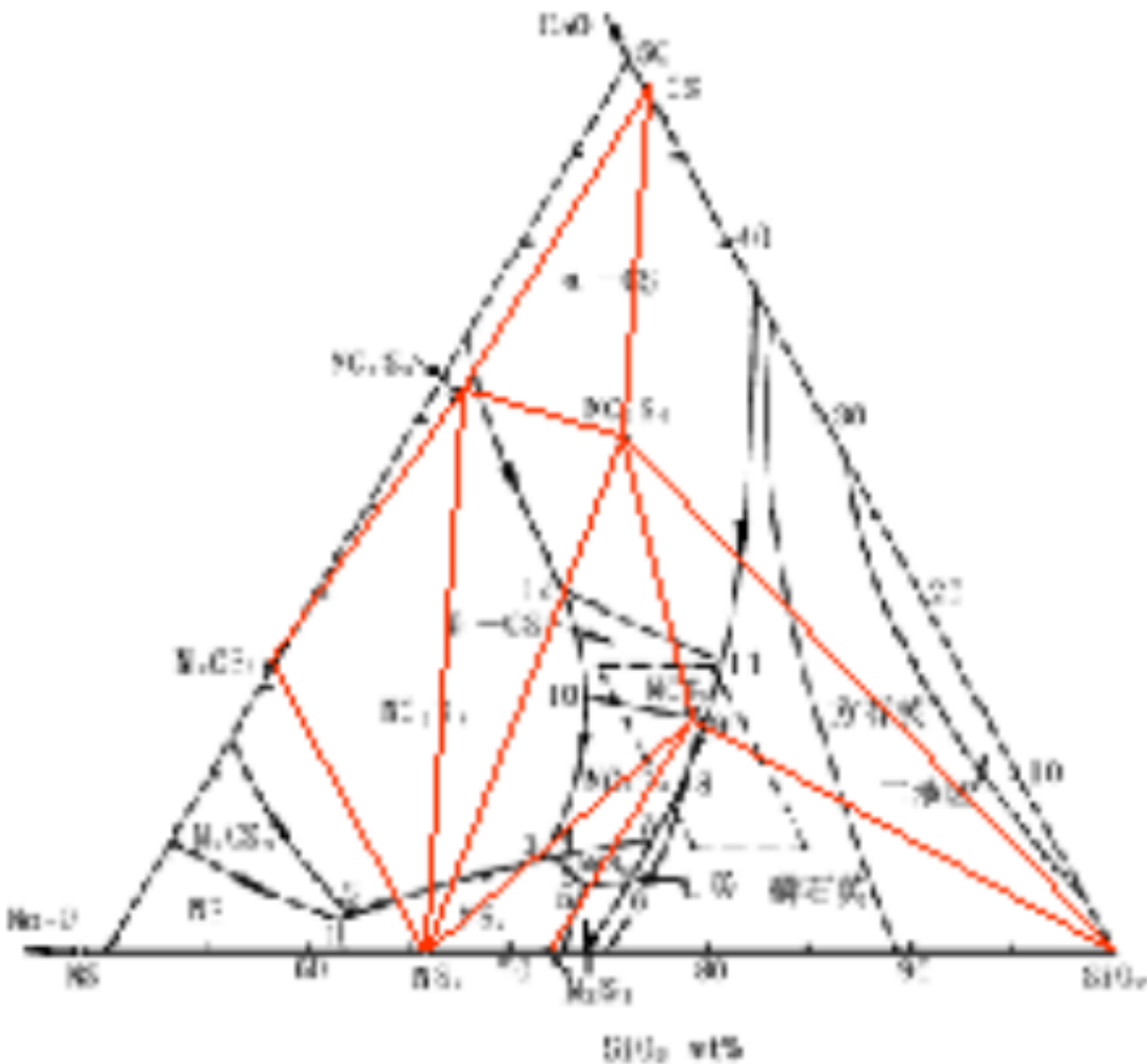
10. 在 NaO-CaO-SiO₂相图（图 10-35）中：

(1) 划分出全部的副三角形；

(2) 判断界线的温度变化方向及界线的性质；

(3) 写出无变量点的平衡关系式；

(4) 分析并写出 M点的析晶路程（M点在 CS与 NCS₆连线的延长线上，注意穿相区的情况）。



解： 、 见图解；

见下表：

表 10-14 Na₂O-CaO-SiO₂系统富硅部分的无变量点的性质

图中点号	相平衡	平衡性质	平衡温度()	化学组成 (wt%)		
				Na ₂ O	Al ₂ O ₃	SiO ₂
1	$L \rightleftharpoons NS + NS_2 + NCS$	低共熔点	821	37.5	1.8	60.7
2	$L + NCS_3 \rightleftharpoons NS_2 + NCS$	双升点	827	36.6	2.0	61.4
3	$L + NCS_3 \rightleftharpoons NS_2 + NCS_6$	双升点	785	25.4	5.4	69.2
4	$L + NCS_6 \rightleftharpoons NS_2 + NCS$	双升点	785	25.0	5.4	69.6
5	$L \rightleftharpoons NS + NS_3 + NCS$	低共熔点	755	24.4	3.6	72.0
6	$L \rightleftharpoons NS_3 + NCS + S(\text{石英})$	低共熔点	755	22.0	3.8	74.2
7	$L + S(\text{石英}) + NCS_6 \rightleftharpoons NCS$	双降点	827	19.0	6.8	74.2
8	$\text{石英} \rightleftharpoons \text{磷石英}(\text{存在 } L \text{ 及 } NCS_6)$	晶型转变	870	18.7	7.0	74.3
9	$L + CS \rightleftharpoons NC_3S_6 + S(\text{石英})$	双升点	1035	13.7	12.9	73.4
10	$L + CS \rightleftharpoons NC_2S_3 + NC_3S_6$	双升点	1035	19.0	14.5	66.5
11	$CS \rightleftharpoons CS(\text{存在 } L \text{ 及 磷石英})$	晶型转变	1110	14.4	15.6	73.0
12	$CS \rightleftharpoons CS(\text{存在 } L \text{ 及 } NCS_3)$	晶型转变	1110	17.7	16.5	62.8

(4) M点位于 NCS₆ - NS - NCS₃内，在 4 点析晶结束，最终晶相为： NCS₆、NS、NCS₃ 开始析出 CS, 经过晶型转变、转熔等一系列反应，连穿三个相区，最终在 4 点析晶结束。

11. 一个陶瓷配方，含长石 (K₂O · Al₂O₃ · 6SiO₂) 39%, 脱水高岭土 (Al₂O₃ · 2SiO₂) 61%,在 1200 烧成。问：(1) 瓷体中存在哪几相？(2) 所含各相的重量百分数是多少？

解：在 $K_2O-Al_2O_3-SiO_2$ 系统相图的配料三角形（图 10-32）中根据长石与脱水高岭土的含量确定配料组成点，然后在产物三角形（图 10-32）找最终平衡相，根据杠杆规则计算各相组成。

第十一章 扩 散

11-1 名词解释（试比较其同）

1. 无序扩散：原子或离子的无规则扩散迁移运动发生在结构无序的非晶态材料中，称为无序扩散。

晶格扩散：原子或离子在晶体结构中不断地改变位置而出现由一处向另一处的无规则迁移运动，称为晶格扩散。

2. 本征扩散：不含有任何杂质的物质中由于热起伏引起的扩散。

非本征扩散：由于杂质引入引起的扩散。

3. 自扩散：一种原子或离子通过由该种原子或离子所构成的晶体中的扩散。

互扩散：两种或两种以上的原子或离子同时参与的扩散。

4. 稳定扩散：是指扩散物质的浓度分布不随时间变化的扩散过程，使用菲克第一定律可解决稳定扩散问题。

不稳定扩散：是指扩散物质浓度分布随时间变化的一类扩散，这类问题的解决应借助于菲克第二定律。

11-2 欲使 Mg^{2+} 在 MgO 中的扩散直至 MgO 的熔点（2825）都是非本征扩散，要求三价杂质离子有什么样的浓度？试对你在计算中所作的各种特性值的估计作充分说明。（已知 MgO 肖特基缺陷形成能为 6eV） Mg^{2+} 离子在 MgO 晶体中以空位机构扩散， MgO 中肖特基空位浓度：

$[V_{Mg}^{''}] = \exp(-E/2kT)$ 式中 E 为空位生成能， $E=6\text{eV}$ ； MgO 的熔点 $T_m=3098\text{K}$ 。故当 MgO 加温至靠

近熔点（ $T_m=3098\text{K}$ ）时肖特基空位浓度为：
$$[V_{Mg}^{''}] = \exp\left\{-\frac{6 \times 1.602 \times 10^{-19}}{2 \times 1.38 \times 10^{-23} \times 3000}\right\} = 9.166 \times 10^{-6}$$
 因

空位扩散机构的扩散系数 $D_{mg}/MgO \propto [V_{Mg}^{''}]$ ，所以欲使 Mg^{2+} 在 MgO 中的扩散直至 MgO 的熔点均

是非本征扩散，应使 M^{3+} 离子产生的 $[V_{Mg}^{''}]$ 远大于热缺陷空位 $[V_{Mg}^{''}] = 9.166 \times 10^{-6}$

M^{3+} 离子进入 MgO 晶格，将发生下面缺陷反应： $2M \xrightarrow{MgO} 2M_{Mg}^{\bullet} + V_{Mg}^{''}$ 因此，杂质离子 M^{2+} 的

浓度应远大于两倍的热缺陷空位浓度： $[M^{3+}] > 2 \times 9.166 \times 10^{-6} = 1.8332 \times 10^{-5}$

11-3 a) Ca^{2+}/CaO :

$$T=1145, \quad \frac{1}{T} \times 10^3 = 0.705, \quad D_{Ca^{2+}}/CaO = 2.030 \times 10^{-43}$$

$$T=1393, \quad \frac{1}{T} \times 10^3 = 0.600, \quad D_{Ca^{2+}}/CaO = 4.920 \times 10^{-42}$$

$$\therefore D = D_0 \exp(-Q/RT)$$

$$\therefore \begin{cases} 2.03 \times 10^{-43} = D_0 \exp(-Q/8.314 \times 1418) \\ 4.92 \times 10^{-42} = D_0 \exp(-Q/8.314 \times 1666) \end{cases}$$

$$\text{解得：} \quad Q=6045\text{kcal/mol} \quad D_0=4.21 \times 10^{-4} \text{cm}^2/\text{sec}$$

b) Al^{3+}/Al_2O_3 1393 (1666k) 1716 (1989k) 1923k(自取)

$$\frac{1}{T} \times 10^3: \quad 0.600 \quad 0.503 \quad 0.520$$

$$D \quad / \quad 2.42 \quad \times 10^{-11} \quad 7.02 \quad \times 10^{-12}$$

解方程组：

$$\begin{aligned} 2.42 \times 10^{-11} &= D \exp(-Q/8.314 \times 1989) \\ 7.02 \times 10^{-12} &= D \exp(-Q/8.314 \times 1923) \end{aligned}$$

得 $Q=142.6\text{kcal/mol}$

$$D = 1.16 \times 10^5 \text{cm}^2/\text{sec}$$

11-4 在二根金晶体圆棒的端点涂上示踪原子 Au^{*}，并把两棒端点连接，如图 11-16 (A) 所示。在 920 °C 下加热 100h，Au^{*}示踪原子扩散分布如图 11-16(B) 所示，并满足下列关系：

$$c = \frac{M}{2(\pi Dt)^{1/2}} \exp(-x^2 / 4Dt)$$

M 为实验中示踪原子总量，求此时金的自扩散系数。

$$C = \frac{M}{2\sqrt{\pi Dt}} \exp(-x^2 / 4Dt)$$

设表面层的饱和浓度为 Cs 则 C / Cs = exp(-x² / 4Dt) 或

$$\ln(C/ Cs) = -\frac{1}{4Dt} x^2$$

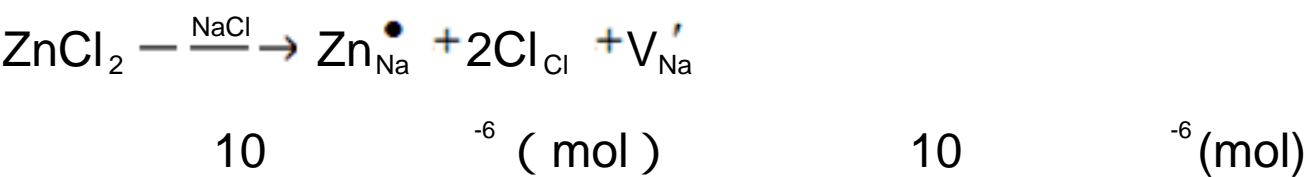
由实验浓度分布图可得：

x	x ²	C / Cs	-ln(C / Cs)
0.2	0.04	0.95	0.051
0.3	0.09	0.88	0.128
0.4	0.16	0.66	0.416
0.5	0.25	0.40	0.916
0.6	0.36	0.29	1.238
0.9	0.81	0.10	2.303

作 x² ~ -ln(C / Cs) 的线性回归，得斜率 K=2.9797(相关系数 R=0.9866)。

$$\because K = \frac{1}{4Dt} \quad \therefore D = \frac{1}{4Kt} = 1/(400 \times 3600 \times 2.9797) = 2.33 \times 10^{-7} \text{mm}^2 / \text{sec}$$

11-5 定性分析：当 NaCl 中溶有小量 ZnCl₂ 时，Na⁺的扩散系数一方面受缺陷浓度 (Schottky 缺陷：V_{Na}['] +V_{Cl}[']) 影响，另一方面受由于引入 Zn²⁺而形成的 V_{Na}['] 空位浓度影响。但可认为：当温度较低时，由 Zn²⁺的引入而产生的 V_{Na}['] 对 Na⁺扩散系数影响是主要的；而当温度较高时，Na⁺的本征扩散将占优势。在整个温度范围内，Cl⁻的扩散均以本征扩散为主。因为 Zn²⁺的引入并不明显改变 Cl⁻亚点阵的情况。定量计算：



可查得 NaCl 的 Schottky 缺陷形成能 $E=2.3\text{eV}$ $\frac{n}{N} = \exp\left\{-\frac{E}{2kT}\right\}$

若要 NaCl 中 Schottky 缺陷浓度达到 10^{-6} ，则温度必须大于由下式所决定的临界温度 T_c ：

$$10^{-6} = \exp\left\{-\frac{2.3}{2 \times 8.616 \times 10^{-5} T_c}\right\} \text{ 即 } T > T_c \text{ 后，Na}^+ \text{ 离子本征扩散占优势。}$$

$$T_c = 966\text{K}$$

11—6 影响扩散的因素有：1) 晶体组成的复杂性。在大多数实际固体材料中，整个扩散可能是两种或两种以上的原子或离子同时参与的集体行为，所以实测得到的相应扩散系数应是互扩散系数。互扩散系统不仅要考虑每一种扩散组成与扩散介质的相互作用，同时要考虑各种扩散组分本身彼此间的相互作用。互扩散系数 \tilde{D} 有下面所谓的 Darken 方程得到联系：

$$\tilde{D} = (N_1 D_2 + N_2 D_1) \left(1 + \frac{\partial \ln \gamma_1}{\partial \ln N_1}\right) \text{ 式中 } N, D \text{ 分别表示二元体系各组成摩尔分数浓度和自扩散系数。}$$

2) 化学键的影响。在金属键、离子键或共价键材料中，空位扩散机构始终是晶粒内部质点迁移的主导方式，当间隙原子比格点原子小得多或晶格结构比较开放时，间隙机构将占优势。3) 结构缺陷的影响。多晶材料由不同取向的晶粒相接合而构成，因此晶粒与晶粒之间存在原子排列非常紊乱、结构非常开放的晶界区域，在某些氧化物晶体材料中，晶界对离子的扩散有选择性的增强作用。除晶界以外，晶粒内部存在的各种位错也往往是原子容易移动的途径，结构中位错密度越高，位错对原子（或离子）扩散的贡献越大。4) 温度与杂质对扩散的影响。扩散系数与温度的依赖关系服从下式： $D = D_0 \exp\{-Q/RT\}$ 扩散活化能 Q 值越大，温度对扩散系数的影响越敏感。

$$11-7 \quad T: 563 \quad (836\text{K}) \quad 450 \quad (723\text{K}) \quad D: 3 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{sec} \quad 1.0 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{sec}$$

$$3 \times 10^{-4} = D \exp(-Q/836R)$$

$$1.0 \times 10^{-4} = D \exp(-Q/723R) \quad R=8.3145$$

$$\text{联立求解可得： } D=0.339 \text{ cm}^2/\text{sec}, \quad Q=11.67 \text{ kcal/mol}=49014 \text{ J/mol}$$

空位间隙扩散系数有如下表达式： $D = D_0 \exp\{-Q/RT\}$ 在空位机构中，空位来源于晶体结构中本征热缺陷，结点原子成功跃迁到空位中的频率与原子成功跃过能垒 ΔG_M 的次数和该原子周围出现空位的几率有关，故空位扩散活化能由空位形成能和空位迁移能两部分组成。对于以间隙机构进行的扩散，由于晶体中间隙原子浓度往往很小，所以实际上间隙原子所有邻近的间隙位都是空着的，因此间隙机构扩散时可提供间隙原子跃迁的位置几率可近似地看成为 100%，故而间隙扩散活化能只包括间隙原子迁移能。在实际晶体材料中空位的来源除本征热缺陷提供的以外，还往往包括杂质离子固溶所引入的空位。因此，空位机构扩散系数中应考虑晶体结构中总空位浓度 $N_v = N_v' + N_i$ 。其中 N_v' 和 N_i 分别为本征空位浓度和杂质空位浓度。此时扩散系数应由下

式表达： $D = \gamma a_0^2 v_0 (N_V' + N_I) \exp\left(-\frac{2\Delta G_m + \Delta G_f}{2RT}\right)$ 在温度足够高的情况下，结构中来自于本征缺陷

的空位浓度 N_V' 可远大于 N_I ，此时扩散为本征缺陷所控制，扩散活化能 Q 等于：

$Q = \Delta H_f / 2 + \Delta H_M$ 当温度足够低时，结构中本征缺陷提供的空位浓度 N_V' 可远小于 N_I ，此时扩散

活化能 Q 为： $Q = \Delta H_M$ $ZnS \rightleftharpoons Z_{n1}^{\bullet\bullet} + 2e' + \frac{1}{2}S_2(g)$

$$[Z_{n1}^{\bullet\bullet}][e']^2 P_{S_2}^{\frac{1}{2}} = K = \exp(-\Delta G / RT)$$

$$\therefore [e'] = 2 [Z_{n1}^{\bullet\bullet}]$$

$$\therefore \exp\left(-\frac{\Delta G}{RT}\right) = 4 [Z_{n1}^{\bullet\bullet}]^3 P_{S_2}^{\frac{1}{2}}$$

$$[Z_{n1}^{\bullet\bullet}] = \left(\frac{1}{4}\right)^{\frac{1}{3}} P_{S_2}^{-\frac{1}{6}} \exp\left(-\frac{\Delta G}{3RT}\right)$$

又 $\therefore D \propto [Z_{n1}^{\bullet\bullet}]$

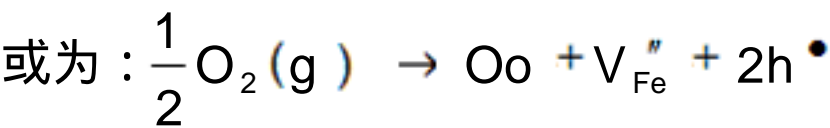
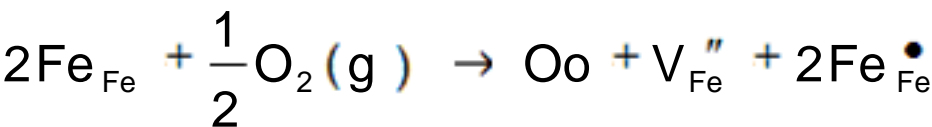
$$\therefore D \propto \left(\frac{1}{4}\right)^{\frac{1}{3}} P_{S_2}^{-\frac{1}{6}} \exp\left(-\frac{\Delta G}{3RT}\right) \propto P_{S_2}^{-\frac{1}{6}}$$

11-8 碳、氮、氢一般以固溶的方式赋存于体心立方铁的点阵空隙中，它们通过间隙位进行扩散。显然，在这种情况下影响扩散系数（或活化能）的主要因素将是它们的原子尺寸。

元 素	C	N	H
原子半径 Å	0.77	0.71	0.46

随着原子半径的减小，扩散活化能减小。

11-9 a) 贫铁的 Fe_3O_4 相当于 FeO +少许 FeO ，其结构式可写成： $Fe_{1-x}O$ ；相应的缺陷方程式为：



$$K = \frac{[V_{Fe}''] [h^{\bullet}]^2}{P_{O_2}^{\frac{1}{2}}} = \exp(-\Delta G / RT)$$

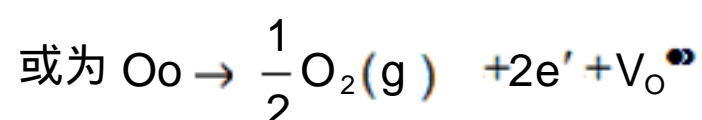
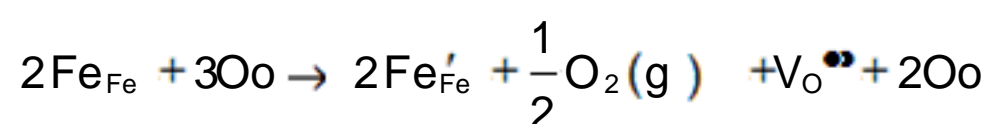
$$\therefore [h^{\bullet}] = 2 [V_{Fe}'']$$

$$\therefore 4 [V_{Fe}']^3 = P_{O_2}^{\frac{1}{2}} \exp(-\Delta G / RT)$$

$$\text{即 } [V_{Fe}'] = \left(\frac{1}{4}\right)^{\frac{1}{3}} P_{O_2}^{-\frac{1}{6}} \exp(-\Delta G / 3RT)$$

$$\text{或 } D_{Fe} / Fe_{1-x}O \propto P_{O_2}^{-\frac{1}{6}}$$

b) 铁过剩的 Fe_3O_4 相当于 FeO +少许 FeO ，其结构式可写成： $Fe_{2+x}O$ ；相应的缺陷反应式为：



$$K = \frac{[\text{V}_{\text{O}}^{\bullet\bullet}][\text{e}']^2}{[\text{O}_{\text{O}}]} P_{\text{O}_2}^{-\frac{1}{2}} = \exp(-\Delta G / RT)$$

$$\therefore [\text{e}'] = 2[\text{V}_{\text{O}}^{\bullet\bullet}]$$

$$\therefore 4[\text{V}_{\text{O}}^{\bullet\bullet}]^3 P_{\text{O}_2}^{-\frac{1}{2}} = \exp(-\Delta G / RT)$$

$$[\text{V}_{\text{O}}^{\bullet\bullet}] = \left(\frac{1}{4}\right)^{\frac{1}{3}} P_{\text{O}_2}^{-\frac{1}{6}} \exp(-\Delta G / 3RT)$$

$$\text{即得 } D_{\text{O}} / \text{Fe}_2\text{O}_3 \propto P_{\text{O}_2}^{-\frac{1}{6}}$$

- 11-10 a) 若反应仅通过 Mg^{2+} 、 Fe^{3+} 互扩散进行，氧离子不发生迁移，则可认为标志物不发生移动。即使有所移动，也是微小的。它取决于氧离子晶格的萎缩或膨胀量的相对大小。 b) 若只有 Fe^{3+} 和 O^{2-} 共同向 MgO 中扩散，则可望标志物朝 FeO 方向移动。但实际上这种固相反应的机理是难以令人相信的。 c) 与 a) 相似，可望标志物不移动或小许移动。

11-11 对于离子晶体，离子电导与离子扩散系数可由如下所谓爱因斯坦公式得到联系：

$$\frac{\sigma}{D} = Cq^2 / kT \quad \text{式中：} \sigma \text{—电导； } D \text{—扩散系数； } C \text{—浓度； } q \text{—离子电量}$$

因此，理论上对于任何浓度分布符合玻尔兹曼分布的带电粒子平衡体系，上式都适用。这也是用电导法测量离子晶体中离子扩散系数的理论依据。然而实验中也常出现

$$\frac{\sigma}{D} > \frac{Cq^2}{kT} \quad \text{和} \quad \frac{\sigma}{D} < \frac{Cq^2}{kT} \quad (\text{此处 } D \text{ 用示踪法测定}) , \text{ 造成这种偏差的主要原因是： } 1) \text{ 导电}$$

机制和扩散机制不完全相同； 2) 晶体中可能有参与扩散但不参与导电的中性复合体。

第十二章 相 变

12-1 名词解释

1. 一级相变：体系由一相变为另一相时，两相的化学势相等但化学势的一级偏微商（一级导数）不相等，即相变时有相变潜热，并伴随有体积改变。二级相变：相变时两相化学势相等，其一级偏微商也相等，但二级偏微商不等，即无相变潜热，没有体积的不连续变化，而只有热容量、热膨胀系数和压缩系数的不连续变化。

2. 玻璃析晶：当玻璃熔体冷却到析晶温度范围时，晶核形成和晶粒长大速率均较大，导致玻璃中析出晶体，即为玻璃析晶。玻璃分相：一个均匀的玻璃相在一定的温度和组成范围内有可能分成两个互不溶解或部分溶解的玻璃相（或液相），并相互共存，这种现象称为玻璃的分相。

3. 均匀成核：是指晶核从均匀的单相熔体中产生的几率处处是相同的。非均匀成核：是指借助于表面、界面、微粒裂纹、器壁以及各种催化位置等而形成晶核的过程。

4. 马氏体相变：一个晶体在外加应力的作用下通过晶体的一个分立体积的剪切作用以极迅速的速率而进行相变称为马氏体转变。

$$\Delta G = 4\pi r^2 \gamma + \frac{4}{3} \pi r^3 \Delta G_v$$

12-2 $\partial \Delta G / \partial r = \frac{4}{3} 3\pi r^2 \Delta G_v + 8\pi r \gamma = 0$ 将 (1) 式代入 $\Delta G = \frac{4}{3} \pi r^3 \cdot n \cdot \Delta G_v + 4\pi r^2 \cdot n \gamma$ 得到

$$rc \Delta G_v + 2\gamma = 0$$

$$\therefore r = -2\gamma / \Delta G_v$$

$$\Delta G_k = -\frac{32}{3} \frac{\pi n \gamma^3}{\Delta G_v^2} + 16 \frac{\pi n \gamma^3}{\Delta G_v^2} = \frac{1}{3} \left(16 \frac{\pi n \gamma^3}{\Delta G_v^2} \right) \text{ 令 } A_k = 4\pi r_k^2 \cdot n = 16 \frac{\pi n \gamma^2}{\Delta G_v^2} \text{ 则 } \Delta G_k = \frac{1}{3} A_k \gamma$$

12-3

$$\Delta G = a^2 \cdot \Delta G_v + 6a^2 \gamma$$

$$\partial \Delta G / \partial a = 2a \cdot \Delta G_v + 12a \gamma$$

$$a_c = -4\gamma / \Delta G_v$$

将 r_c 代入 $\Delta G = \frac{4}{3} \pi r^3 \Delta G_v + 4\pi r^2 \gamma$

$$\Delta G_c = \frac{4}{3} \pi r_c^3 \Delta G_v + 4\pi r_c^2 \gamma$$

$$= \frac{4}{3} \pi \left(\frac{2\gamma}{\Delta G_v} \right)^3 \Delta G_v + 4\pi \left(\frac{2\gamma}{\Delta G_v} \right)^2 \gamma$$

$$= \frac{16}{3} \cdot \frac{\pi \gamma^3}{\Delta G_v^2} \approx 16 \frac{\gamma^3}{\Delta G_v^2} \text{ 球形晶核}$$

将 a_c 代入 $\Delta G_a = -\frac{4^3 \gamma^3}{\Delta G_v^3} \Delta G_v + 6 \times \frac{4^2 \gamma^3}{\Delta G_v^2} = \frac{32 \gamma^3}{\Delta G_v^2}$ 立方体晶核

比较 ΔG_c 与 ΔG_a , $2\Delta G_c = \Delta G_a$

12-4 设临界球形粒子半径为 r_k $v_k = \frac{4}{3} \pi r_k^3$ 得 $\gamma_k = \left(\frac{3v}{4\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \Delta G_k = \frac{4}{3} \pi \left(\frac{3v}{4\pi} \right)^{\frac{2}{3}} E \gamma$ E_r

——新相界面能新相分子数 i 为: $i = \exp\left(-\frac{\Delta G_k}{RT}\right)$

12-5 (1) $r_c = -2\gamma / \Delta G_v$

1000 时 $r_c = -\frac{2 \times 0.5 \text{ N/m}}{419 \text{ J/cm}^3} = \frac{\text{N/m}}{419 \text{ N} \cdot \text{m} / 10^{-6} \text{ m}^2} = 24 \text{ \AA}$

900 时 $r_c = 4.8 \text{ \AA}$ (2) $\Delta G = \frac{16}{3} \pi \gamma^3 / \Delta G_v^2 = \frac{16\pi \times (0.5 \text{ N/m})^3}{3 \times ((419 \times 10^6) \text{ J/m}^3)^2}$
 $= 1.2 \times 10^{-5} \text{ J}$

12-6 亚稳分解: 亚稳区发生的分相称为亚稳分解。

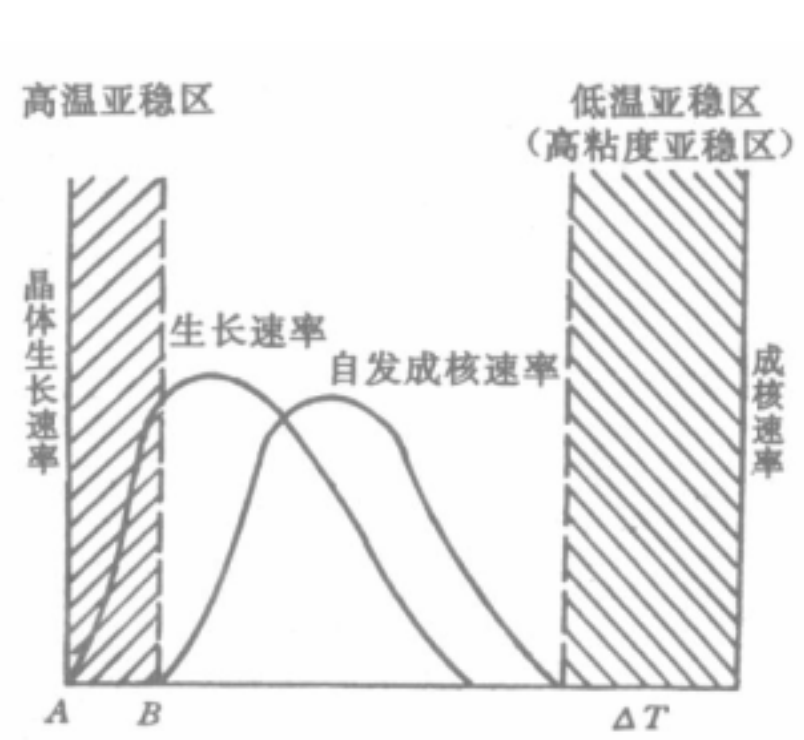
旋节分解: 不稳区发生的分相称为旋节分解。

区别: 亚稳分解: 热力学 $(\partial^2 G / \partial c^2)_{T, P} > 0$, 亚稳区内第二相成核 - 生长的浓度变化程度大,

第二相成分不随时间而变化, 在分相开始界面有突变, 第二相分离成孤立的球形颗粒, 分相需要位垒, 扩散过程为正扩散, 所需时间长。

不稳分解：热力学 $(\partial^2 G / \partial c^2)_P < 0$ ，相变开始时浓度变化程度很小，但空间范围很大，它是发生在平均浓度 c_0 的母相中瞬间的浓度波形起伏，分相开始界面是弥散的逐渐明显，第二相分离成高度连续性的非球形颗粒，不存在位垒，扩散过程为负扩散，分相所需时间极短。玻璃分相及其形貌几乎对玻璃的所有性质有影响，在 NaO-SiO₂ 系统玻璃中，当富钠相连续时，其电阻和粘度低，而当富硅相连续时其电阻与粘度均可高几个数量级，其电阻近似于高 SiO₂ 端组成玻璃的数值。因此通过测试玻璃的电阻和粘度可以区分这两个过程。

12—7 从右图可以看出：过冷度过大或与生长速率均不利，只有在一定过冷度下成核和生长速率。成核速率与晶体生长的重叠区通常称为“析晶区”。在这一区域率都有一个较大的数值。图中 T_M (A点) 度，两侧阴影区是亚稳区。成核速率与率两曲线峰值的大小、它们的相对位置(即积的大小)、亚稳区的宽狭等直接影响析晶的性质。如果成核与生长曲线重叠面积大，可以用控制过冷度大小来获得数量和尺寸体。若 ΔT 大，控制在成核率较大处析晶，获得晶粒多而尺寸小的细晶，如搪瓷中 TiO₂ 析晶；若 ΔT 小，控制在生长速率较大处析晶则容易获得晶粒少而尺寸大的粗晶，如陶瓷结晶釉中的大晶花。



过小对成核才能有最大速率两曲线内，两个速为熔 融 温晶体生长速曲线重叠面过程及制品析晶区宽则不等的晶则往往容易

12-8 提示：用临界半径公式 $r_k = -\frac{2\gamma T_0}{\Delta H \Delta T} = -2\gamma / \Delta G_v$ 和成核速率公式计算。

第十三章 固相反应

13-1 对于实际可以进行的纯固相反应，其反应几乎总是放热的。这一规律性的现象被称为范特荷夫规则。出现这一现象的热力学基础是因为对纯固相反应来说，反应的熵变 ΔS 往往很小以致趋于零，所以反应自由焓变化 $\Delta G \approx \Delta H$ 。故欲使反应得以进行的必要条件 $\Delta G < 0$ 就转化成： $\Delta H < 0$ (即放热)。但是对于有液相或气相参与的固相反应，反应的熵变可能变的很大。因此，范特荷夫规则显然就不适用了。

13-2 当 CaCO/MoO 值逐渐从 1:1 升高到 15:1 以及 CaCO 颗粒逐渐变细后，MoO 升华到 CaCO 表面反应所生成的产物扩散层很薄，故扩散极为迅速。因此，整个反应的速度将由 MoO 升华到 CaCO 表面的速度决定。反应的动力学过程将由如下方程描述：

$$F(a) = 1 - (1 - a)^{2/3} = KR^{-2}t$$

13-3 杨德尔方程：设反应物 A 和 B 以平板模式相互接触反应和扩散，并形成厚度为 x 的产物 AB 层，随后物质 A 通过 AB 层扩散到 B-AB 界面继续与 B 反应，固相反应总速率由扩散过程控制。杨德尔假设：反应物是半径为 R_0 的等径球粒。反应物 A 是扩散相，即 A 成分总是包围着 B 的颗粒，而且 A、B 与产物是完全接触，反应自球面向中心进行。

杨德尔方程积分式： $x^2 = R_0^2 [1 - (1 - G)^{1/3}]^2 = Kt$ 杨德尔方程微分式：

$$\frac{dG}{dt} = K_J \frac{(1 - G)^{2/3}}{1 - (1 - G)^{1/3}}$$

杨德尔方程只能用于反应转化率较小和反应截面 F 可近似地看成常数的反应初期。

金斯特林格方程：考虑在反应过程中反应截面随反应进程变化，认为实际反应开始以后生成产物层是一个厚度逐渐增加的球壳而不是一个平面。金斯特林格动力学方程的积分和微

分式分别为： $F_K(G) = 1 - \frac{2}{3}G - (1 - G)^{2/3} = \frac{2D\sqrt{C_0}}{R_0^2 \rho_n} \cdot t = K_K t$

$$\frac{dG}{dt} = K'_K \frac{(1 - G)^{1/3}}{1 - (1 - G)^{1/3}} \quad \text{式中 } K'_K = \frac{1}{3} K_K, \text{ 称为金斯特林格动力学方程速率常数。金斯特}$$

林格方程能够描述转化率很大情况下的固相反应，。金斯特林格动力学方程中没有考虑反应物与生成物密度不同所带来的体积效应，为此卡特（Carter）对金斯特林格方程进行了修正，得卡特动力学方程式为：

$$F_{ca}(G) = [1 + (Z - 1)G]^{2/3} + (Z - 1)(1 - G)^{2/3} = Z + 2(1 - Z)Kt \quad \text{式中 } Z \text{ 为消耗单位体积 } B \text{ 组分所生成产物 } C \text{ 组分的体积。}$$

- 13-4 选用 $MgCO_3$ 和 $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$ 作为原料。因为 $MgCO_3$ 于 650 左右分解可产生活性较大的 MgO 同时 $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$ 在 600 左右可出现 $Al_2O_3 \cdot H_2O \rightarrow \gamma - Al_2O_3$ 反应，其产物 $\gamma - Al_2O_3$ 也具较大的活性。两者配合将最有利于 $MgAl_2O_4$ 生成。 $Mg(OH)_2$ 虽也可发生分解产生较高活性的 MgO 但分解温度太低（450）与 $Al_2O_3 \cdot H_2O \rightarrow \gamma - Al_2O_3$ 分解反应不相配。 MgO 和 $\gamma - Al_2O_3$ 的活性最低，故选作原料显然不适。

$$\therefore K = A \exp(-Q/RT)$$

- 13-5 (1) $\therefore \frac{K_2}{K_1} = \exp\left\{\frac{Q(T_2 - T_1)}{RT_1 T_2}\right\}$ 由题意可知： T 当从 451 增加至 493 时， $K_2/K_1 = 10$ 故

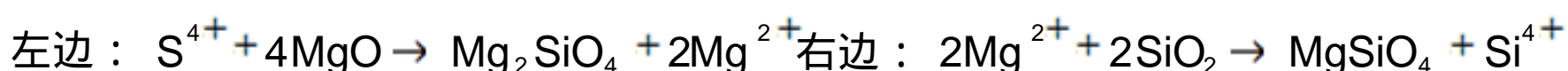
$$\exp\left\{\frac{Q(493 - 451)}{8.314 \times 766 \times 724}\right\} = 10 \text{ 得活化能 } Q = 252.83 \text{ KJ/mol} = 60.40 \text{ Kcal/mol}。$$

(2) 由于分解反应等温线在小分解率范围 (<50%) 内表现出线性，故可认为这一分解反应属界面控制的反应。反应动力学方程有如下形式： $1 - (1 - a)^{1/3} = Kt / r_0$ 式中： a —分解体 r_0 —

颗粒直径。当 a 较小时，上式可近似写成： $a = 3Kt / r_0$ 即分解率与时间成线性关系。

- 13-6 提示： a 可考虑采用方程描述反应的早期行为。 b 反应显然受扩散控制。 c 从带电粒子互扩散角度加以考虑可参考《无机固态反应》（日本化学会编）一书。

- 13-7 反应模式如下所示： 反应的界面方程为：



- 13-8 根据冷却速度对晶核生长和晶体生长速率的影响曲线，若 ΔT 大，在成核率较大处保温较长时间，则往往容易获得晶粒多而尺寸小的细晶，如搪瓷中 TiO_2 析晶；若 ΔT 小，在生长速率较大处保温则容易获得晶粒少而尺寸大的粗晶，如陶瓷结晶釉中的大晶花。